

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fort-
geführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 400. Band

Kuratorium:

F. Paschen M. Planck R. Pohl
A. Sommerfeld M. Wien E. Warburg

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Im Jahre 1931 erscheinen die Bände 8, 9 und 10 mit je 8 Hefen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 28.— zuzüglich Rm. 1.60 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 2.— für das Ausland. Redaktionsschluß am 4. Februar 1931.

Inhalt

	Seite
C. H. Johansson-Stockholm, Über makroskopische Oszillatoren, deren Frequenzen eindeutige Energiefunktionen sind. (Mit 2 Figuren)	129
H. Gaertner-Leipzig, Wirkungsquerschnittsmessungen an Argon und Wasserstoff gegenüber Elektronen von 0,2—6 Volt. (Mit 11 Figuren)	135
Max Trautz und Wilh. Ries-Heidelberg, Die Reibung, Wärmeleitung und Diffusion in Gasmischungen. XIII. Über die Diffusionskonstante verdünnter Gasmischungen. (Mit 2 Figuren)	163
M. Trautz und W. Badstübner-Heidelberg, Abschätzung spezifischer Wärmen von Gasen aus Dampfdruckkurven	185
Herbert Murawkin-Berlin, Beiträge zur Theorie und Konstruktion des Kreismassenspektrographen. (Mit 23 Figuren) .	203

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grünelsen, Marburg/L., Mainzer Gasse 33, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Abhandlungen ist die Mitteilung beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bei den **Zitaten** wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, welches jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

V
8

1
(3)
1

XU

A

5. I

Fr

Punk
heftig
eine
die a
Diese
mit r
maxi
ström
und
werde
einan
halb
werde
Teil
tunge
Gesch
noch
zieml
wellte
Sie k
Strah
erregt
Mante

λ_m be

1
mann
Ann

Über makroskopische Oszillatoren, deren Frequenzen eindeutige Energiefunktionen sind

Von C. H. Johansson

(Mit 2 Figuren)

Wenn ein lotrecht ausströmender Wasserstrahl in einem Punkte, wo die Mantelfläche noch glatt und zylindrisch ist, heftig retardiert wird, entsteht oberhalb des Störungspunktes eine wellenartige Reihe von Ausbuchtungen und Einschnürungen, die allmählich in den ungestörten Teil des Strahls übergeht. Diese gewellte Konfiguration ist stabil, mit räumlich fester Lage der Querschnitts-maxima bzw. -minima, wenn die Ausströmungsbedingungen des Wasserstrahls und die Störung unverändert gehalten werden. Der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Maxima kann deshalb mit Mikroskop leicht ausgemessen werden. Längs dem verhältnismäßig kurzen Teil des Strahls, an dem die Ausbuchtungen bzw. Einschnürungen bei mäßigen Geschwindigkeiten und Strahlquerschnitten noch zu sehen sind, ist dieser Abstand (λ_m) ziemlich konstant. Eine derartige gewellte Konfiguration ist in Fig. 1 vergrößert gezeichnet worden.¹⁾ Sie kann entweder wie in der Figur durch den Anstoß des Strahls an einer entgegengestellten Platte oder Wasserfläche erregt werden oder auch dadurch, daß eine feine Spitze die Mantelfläche des Strahls leicht berührt.

Es wurde nun bei bestimmten Wasserstrahlen die Größe λ_m bei verschiedenen Höhenlagen des Störungspunktes, d. h.

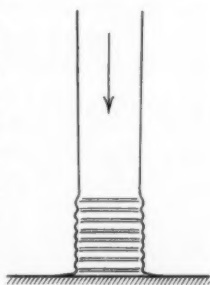


Fig. 1

1) Aufnahmen solcher gewellter Konfigurationen sind von J. Hartmann (Ingeniören 54—55. S. 1. 1919) wiedergegeben worden.

bei verschiedenen Geschwindigkeiten (v) des Strahls im Störungspunkte gemessen. Die Strahlgeschwindigkeit wurde dabei aus dem Durchmesser und der Wassergeschwindigkeit in Volumeneinheiten pro Sekunde berechnet. In Fig. 2 sind längs der Ordinate $\log 1/\lambda_m$ und längs der Abszisse $\log v$ gezeichnet

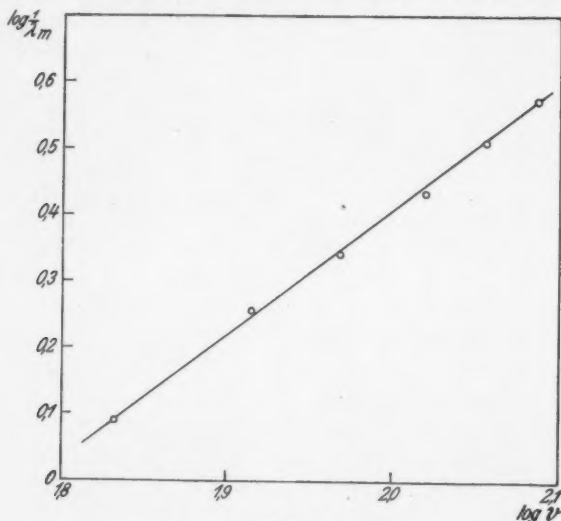


Fig. 2

worden. Die Meßpunkte liegen gut auf einer Geraden, deren Neigung die Gleichung

$$(1) \quad v^2 = \text{const} \frac{1}{\lambda_m^{1.06}}$$

gibt.¹⁾

Betrachtet man den Verlauf im gewellten Teil des Strahls, so hat man ja eine Reihe von Querschnittsvariationen mit entsprechenden Geschwindigkeitspulsationen. Für die Pulsationszeit τ bzw. Frequenz ν gilt bei einer bestimmten Konfiguration

$$\tau = \frac{1}{\nu} = \frac{\lambda_m}{v}.$$

1) Qualitativ kann diese Abhängigkeit der Größe λ_m von der Geschwindigkeit im Strömungspunkte sehr leicht beobachtet werden, wenn z. B. ein Finger in verschiedenen Höhenlagen eines Wasserstrahls eingeführt wird.

Setzt man gemäß Gleichung (1) annähernd

$$\frac{1}{\lambda_m} = \text{const } v^2,$$

so bekommt man

$$v = \text{const } v^3,$$

wird nun die kinetische Energie des Wasserstrahls im Störungspunkte (E) eingeführt, so bekommt man, weil

$$E = \text{const } v^2,$$

die Gleichung

$$v = A \cdot E^{1/2},$$

wo A für einen bestimmten Wasserstrahl konstant ist.

Es scheint mir, als ob dieses Ergebnis, d. h. daß $v = F(E)$ gefunden wird, von ziemlich großem Interesse sein sollte. Man hat hier ein makroskopisches Modell, so daß man auch nach den Vorstellungen der modernen theoretischen Physik mit der klassischen Theorie rechnen kann. Indessen bekommt man bei einem kontinuierlich strömenden Wasserstrahl, ohne daß ein besonderes Oszillatorelement eingeführt wird, eine periodische Akzeleration und Retardation der Wasserpartikeln, deren Frequenz eine eindeutige Energiefunktion ist. Es dürfte übrigens als eine allgemeine Tatsache gelten, daß ein Materiepartikel, das durch Stoß heftig retardiert wird (sei es, daß hydrodynamische Modelle oder Modelle mit einem kleinen Körper, der gegen einen anderen Körper mit großer Ausdehnung hineinfällt, betrachtet werden), eine Stoßwelle veranlaßt die, ein bestimmtes Modell vorausgesetzt, von der Einfallsenergie eindeutig bestimmt ist. Es gilt dies sowohl für die Länge des Wellenzugs wie auch für die Amplituden und Wellenlängen der Einzelteile dieses Wellenzugs. Natürlich sind bei solchen Stoßwellen die zwei letzten Größen nicht notwendig unveränderlich längs des ganzen Wellenzugs, in welchem Falle man höchstens von einer mittleren Amplitude und Wellenlänge sprechen kann.

Betrachtet man den Vorgang bei der Erregung elektromagnetischer Elementarstrahlung, wo $v = \frac{1}{h} \cdot E$ gültig ist, so dürften ähnliche Stoßvorgänge wenigstens denkbar sein. Dabei

sind bestimmte Modellvorstellungen nicht nötig. Es genügen die Annahmen, daß erstens die Elektronen nur in gewissen Lagen, entsprechend diskreten Energiewerten des Atoms, stabil sind, und zweitens daß das Elektron bei dem Übergang in eine neue Gleichgewichtslage (sei es, daß es kontinuierlich überströmt, ohne jedoch teilbar zu sein oder punktförmig überspringt) an der neuen Gleichgewichtslage stoßartig retardiert wird. Die dabei erzeugte „Stoßwelle“ wäre dann betreffend die Länge des Wellenzugs, Amplitude und Wellenlänge dieses Zugs von der Energie eindeutig bestimmt und soll nach der klassischen Theorie berechnet werden können. Ein Hauptpunkt ist dabei, daß die Elementarstrahlung erst nach dem Eintreffen in das Energieniveau erregt wird.

In einer Reihe bemerkenswerter Arbeiten von J. Stark¹⁾ hat dieser einige prinzipielle Einwände gegen gewisse Strömungen der modernen theoretischen Physik sehr klar formuliert. Er hält dabei an der klassischen Forderung fest, daß ein Materialteilchen wie ein Elektron nicht einen Vorgang bewirken kann, der die Annahme einer bewußten Kenntnis der Zukunft erfordert. Um eine solche Annahme zu vermeiden, ist er u. a. mit Rücksicht auf das experimentell festgegründete Plancksche Strahlungsgesetz eben zu der oben gemachten Schlußfolgerung betreffend die Frage, wann die elektromagnetische Elementarstrahlung eines strahlenden Atoms erregt wird, gekommen.²⁾

Bei einem Vorgang, gemäß den oben entwickelten Vorstellungen fordert die klassische Theorie, daß auch während der Beschleunigung des überspringenden Elektrons eine Strahlung erzeugt wird. Die Energie (E_1) derselben dürfte aber im Vergleich zu der Energie „der Stoßwelle“ (E_2) sehr klein ausfallen. Nach Abraham³⁾ ist die pro Zeiteinheit emittierte Strahlungsenergie eines beschleunigten bzw. stoßgebremsten Elektrons dem Quadrate der Beschleunigung proportional. Somit gilt wenigstens der Größenordnung nach

1) J. Stark, Ann. d. Phys. [5] 4. S. 685 u. 710. 1930; 6. S. 681. 1930. (In erstgenannter Arbeit ist ein Literaturverzeichnis der Arbeiten Starks zu finden.)

2) J. Stark, Ann. d. Phys. [5] 4. S. 688—690. 1930.

3) M. Abraham, Theorie der Elektrizität. IV. Aufl. II. S. 61 u. 110.

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{\int_0^{\Delta t_2} \gamma_2^2 dt}{\int_0^{t_1} \gamma_1^2 dt},$$

wo γ_1 die Akzeleration während der Sprungzeit,
 t_1 die Sprungzeit / (Eigenschwankungszeit bei Stark¹⁾),
 γ_2 die Retardation während des Stoßes,
 Δt_2 die Stoßzeit (Umformzeit bei Stark)

ist. Rechnet man γ_2 annähernd konstant während des Zeitintervalls Δt_2 , bekommt man

$$\int_0^{\Delta t_2} \gamma_2^2 dt = \gamma_2^2 \Delta t_2 = \left(\frac{v_1}{\Delta t_2} \right)^2 \Delta t_2,$$

wo $v_1 = \int_0^{t_1} \gamma_1 dt$ die Geschwindigkeit vor dem Beginn des Stoßes ist.

Wir bekommen dann

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{\left(\frac{v_1}{\Delta t_2} \right)^2 \cdot \Delta t_2}{\int_0^{t_1} \gamma_1^2 dt} = \frac{1}{\Delta t_2} \cdot \frac{\left[\int_0^{t_1} \gamma_1 dt \right]^2}{\int_0^{t_1} \gamma_1^2 dt} = \frac{1}{\Delta t_2} \frac{[\bar{\gamma}_1 \cdot t_1]^2}{\gamma_1^2 t_1}$$

und schließlich

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{t_1}{\Delta t_2} \frac{(\bar{\gamma}_1)^2}{\gamma_1^2} \simeq \frac{t_1}{\Delta t_2},$$

E_2 überwiegt also über E_1 in demselben Maße, wie Δt_2 klein im Verhältnis zu t_1 ist.

Wenn nun die elementare Strahlung hauptsächlich von solchen „Stoßwellenzügen“ konstituiert wird, deren (mittlere) Frequenz die Relation

$$\nu = \frac{1}{h} (E_2 - E_1) = \frac{1}{h} \cdot E$$

erfüllen, bekommt man auch einen Gesichtspunkt zum Verständnis, weshalb h eine universelle Konstante ist. Bei dem

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 87. S. 912–913. 1928.

makroskopischen Modell gilt für die (mittlere) Frequenz der Stoßwelle des Wasserstrahls

$$\nu = A \cdot F(E),$$

wo A eine Konstante ist, die unveränderlich bleibt, wenn die Eigenschaften des Strahls nicht verändert werden. Im Falle der elektromagnetischen Strahlung wird die Elementarstrahlung durch die Stoßbremsung von Elektronen, deren Ladung und Masse universelle Konstanten sind, erzeugt. Es liegt dann nahe, anzunehmen, daß die Universalität der h -Konstante und die daran geknüpften Vorstellungen von einer „Quantisierung der Energie“ keine primäre Eigenschaft der Energie ist, sondern ein Resultat des einheitlichen Aufbaus der diskontinuierlichen Materie.

Stockholm, Phys. Inst. der Techn. Hochsch., Nov. 1930.

(Eingegangen 25. November 1930)

an A

(Aus d

Die M
Angab
Justie
Wirke
streuu
nisse;
wert

such
von
Mag
tudin
von
zuge
bar
1 V
Geb
V. A

Gau
d. de
am f

**Wirkungsquerschnittsmessungen
an Argon und Wasserstoff gegenüber Elektronen
von 0,2—6 Volt**

Von H. Gaertner ¹⁾

(Aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Braunschweig)

(Mit 11 Figuren)

Inhalt: § 1. Zweck der Untersuchung; — § 2. Die Methode. — Die Meßanordnung: § 3. Die Hauptapparatur; § 4. Weitere apparative Angaben. — Vorsichtsmaßregeln und Kontrollmaßnahmen; § 5. Die Justierung der Apparatur im Magnetfelde; § 6. Kontaktpotentiale; § 7. Wirkender Weg und Absolutgeschwindigkeit; § 8. Geschwindigkeitsstreuung; § 9. Prüfung der Druckproportionalität. — Die Meßergebnisse; § 10. Meßbeispiel; § 11. Argon; § 12. Wasserstoff; § 13. Absolutwert der W.-Qu.-Werte. — Zusammenfassung. — Literaturverzeichnis.

§ 1. Zweck der Untersuchung

Die vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung der Untersuchungen von M. Rusch (1)²⁾ über Wirkungsquerschnitte³⁾ von Gasen gegenüber langsamen Elektronen im longitudinalen Magnetfelde. Sie unternimmt es, W.-Qu.-Messungen im longitudinalen Felde bis unter 0,2 Volt herab anzustellen. Es war von Interesse, die von M. Rusch angegebene Methode so auszugestalten, daß sie für langsamste Elektronenstrahlen brauchbar wurde. Insbesondere sollte das Gebiet unterhalb von 1 Volt erforscht werden. Die ersten Untersuchungen über dies Gebiet sind indirekt. Sie stammen von I. S. Townsend und V. A. Bailey (2) und H. Sponer (3). Beide Arbeiten wider-

1) Braunschweiger Dissertation. Zum Teil vorgetragen auf der Gauvereinstagung Braunschweig. M. Rusch und H. Gaertner, Verh. d. deutsch. Phys. Ges. 3. S. 7. 1930,

2) Ziffern in Klammern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schluß dieser Arbeit.

3) Als Abkürzung wird im folgenden W.-Qu. verwandt.

sprechen sich zum Teil. So ist nach ersteren unterhalb von 1 Volt für Argon ein Minimum bei 0,39 Volt vorhanden, nach letzterer fällt die W.-Qu.-Kurve nach kleinsten Geschwindigkeiten zu dauernd weiter ab. Direkte Untersuchungen liegen vor von M. Rusch (4) und C. Ramsauer und R. Kollath (5). Ersterer bestimmte den W.-Qu. von Argon, Krypton, Neon und Wasserstoff bis etwa zu 0,2 Volt herunter. Er konnte u. a. das von Townsend und Bailey für Argon gefundene Minimum bestätigen und fand es bei etwa 0,7 Volt. In die Lage dieses Minimums ging jedoch ein schwer abzuschätzendes Kontaktpotential ein, so daß die Kontrolle der Minumlage mit einer anderen Methode wünschenswert war. C. Ramsauer und R. Kollath maßen He, Ne, Ar, Kr und Xe von etwa 1 Volt bis zu 0,16 Volt durch. In der Fortsetzung behandeln sie die W.-Qu. von Nichtedelgasen unterhalb von 1 Volt. Die beiden Verff. benutzen die bekannte Ramsauersche Transversalmethode.¹⁾ Sie finden gleichfalls unterhalb von 1 Volt ein Minimum in der W.-Qu.-Kurve und zwar für Argon bei 0,37 Volt. Kürzlich veröffentlichte C. E. Normand (14) W.-Qu. von Wasserstoff, Helium, Argon, Neon, Stickstoff und Kohlenoxyd für den Geschwindigkeitsbereich von 0,5—400 Volt. Das Argonminimum liegt bei ihm bei 0,65 Volt; alle seine Werte sind jedoch, wie er selbst bemerkt, gegen diejenigen von Ramsauer und Kollath um 0,4—0,6 Volt verschoben; seine Wasserstoffwerte zeigen einen völlig anderen Kurvencharakter als die bisher vorliegenden Messungen. Der W.-Qu. für Wasserstoff zeigt nach ihm ein Minimum bei etwa 1 Volt und steigt nach kleineren Geschwindigkeiten hin steil an, während die bisher bekannten Kurven von Townsend und Mitarbeitern, Rusch, Brüche und Ramsauer und Kollath übereinstimmend einen Abfall des W.-Qu. unterhalb 1 Volt deutlich erkennen lassen.

Die genaue Lage des Argonminimums ist u. a. von großer Bedeutung für die theoretischen Arbeiten von J. Holtsmark (7).

§ 2. Die Methode

Die vorliegende Untersuchung wurde mit der von M. Rusch (1) ausgearbeiteten Methode angestellt (vgl. Fig. 1). Elektrostatisch

1) Näheres vgl. unter (6).

unbee
schwin
Magn
richtu
der E

(1)

gehört
geschw
durch
ferne
ersten

Blen
die m
richtu
fallen
zweite

werde
trone
und
Blend
Blend
fliege

Wirk
zweit
digke

D
folgen

Streu
dem
U di
schwi

(2a)

1a).

unbeeinflusste Elektronen beschreiben in einem zu ihrer Geschwindigkeitsrichtung nahe parallel gerichteten homogenen Magnetfelde Schraubenlinien, deren Achse der Magnetfeldrichtung parallel ist, und deren Ganghöhe wesentlich nur von der Elektronengeschwindigkeit abhängt. Gemäß der Formel¹⁾:

$$(1) \quad \frac{e}{m} \cdot H = \frac{2\pi \cdot v \cdot \cos \vartheta}{l}$$

gehört bei einem bestimmten Magnetfelde H zu jeder Longitudinalgeschwindigkeit $v \cdot \cos \vartheta$ eine ganz bestimmte Ganghöhe l der durchlaufenen Schraubenlinie. Bringt man daher in der Entfernung l von der ersten Blende auf der

Blendennormalen, die mit der Feldrichtung zusammenfallen muß, eine zweite Blende an, so werden nur Elek-

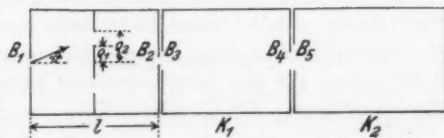


Fig. 1

tronen der durch H und l bestimmten Longitudinalgeschwindigkeit diese zweite Blende passieren, wenn man in der Mitte zwischen beiden Blenden ein Plättchen anbringt, um die der Achse parallel fliegenden Elektronen, die sich der monochromatisierenden Wirkung entziehen, auszublenden. Man erhält so hinter der zweiten Blende einen Elektronenstrahl einheitlicher Geschwindigkeit, kurz „homogener Strahl“ genannt.

Die Monochromatisierung des Strahles ist jedoch aus folgenden Gründen nicht vollkommen zu erreichen:

1. Die Absolutgeschwindigkeit der Elektronen weist eine Streuung auf, weil nicht alle Austrittsgeschwindigkeiten unter dem gleichen Winkel gegen die Feldrichtung liegen. Sei V bzw. U die in Volt ausgedrückte Gesamt- bzw. Longitudinalgeschwindigkeit, so ist die relative Streuung nach Rusch:

$$(2a) \quad \pm \frac{\Delta V}{U} = \frac{1}{2} \frac{\pi^2}{V^2} (\varrho_2^2 - \varrho_1^2)$$

1) Ausführliches über den Longitudinalmonochromator vgl. unter 1a). Es seien hier nur die wesentlichsten Punkte angedeutet.

oder

$$(2b) \quad \pm \frac{\Delta V}{V} = \frac{\frac{1}{2} \frac{\pi^2}{l^2} (q_2^2 - q_1^2)}{1 + \frac{\pi^2}{l^2} \frac{q_1^2 + q_2^2}{2}}.$$

Die Bedeutung von q_1 , q_2 und l ist der Fig. 1 zu entnehmen.

2. Eine Streuung der Longitudinalgeschwindigkeit ist dadurch bedingt, daß man den Blenden aus praktischen Gründen eine endliche Weite geben muß.

3. Es geben „Elektronen höherer Ordnung“, wie Rusch sie bezeichnet, zu einer Störung Veranlassung. Sie legen während des Laufes durch den Monochromator mehrere Umläufe zurück. Von diesen werden alle Elektronen gerader Ordnung durch das Mittelplättchen abgefangen, Elektronen ungerader Ordnung durch einen auf das Mittelplättchen aufgesetzten Kegelstumpf. Zur Abschätzung der Gesamtwirkung dieser Streuungen vgl. § 7.

Bei den eigentlichen W.-Qu.-Messungen ist die Doppelkäftmethode nach Ramsauer benutzt. Nach dem Verlassen des Monochromators treten die Elektronen durch eine Blende $B_3 > B_2$ in einen Raum K_1 . Aus K_1 gelangen sie nacheinander durch B_4 und $B_5 > B_4$ in den Käfig K_2 . Es ist $B_2 \rightarrow B_4$ gleich der Monochromatorlänge $B_1 \rightarrow B_2$, während die Länge von K_2 größer gehalten ist, um ein Austreten der Elektronen durch Reflexion im Inneren möglichst zu vermeiden.

Mit dieser Anordnung ergibt sich dann nach Ramsauer⁽⁶⁾ der W.-Qu., d. h. der wirksame Querschnitt aller Moleküle, die sich bei 1 mm Hg-Druck und 0° C in 1 ccm befinden, nach der Formel:

$$(3) \quad \frac{i_2}{I_2} = \frac{i_1}{I_1} \cdot e^{-\alpha_0 (p_2 - p_1) \cdot L}; \quad \alpha_0 = \frac{2,30}{L \cdot (p_2 - p_1)} \cdot \log \left(\frac{i_1}{I_1} \cdot \frac{I_2}{i_2} \right).$$

Hier bedeutet L den mittleren Weg, den die Elektronen zwischen B_3 und B_4 durchlaufen. p_1 und p_2 sind die auf 0° bezogenen Gasdrucke; p_1 bedeutet in der vorliegenden Arbeit stets Vakuum. I_1 und I_2 sind die Elektronenmengen, die bei p_1 bzw. p_2 durch B_2 gelangen. i_1 und i_2 sind die entsprechenden Mengen, die auch noch in den Käfig K_2 eintreten.

i_1 und i_2 werden durch ein mit K_2 verbundenes Elektrometer gemessen. Die I -Werte erhält man, wenn man die in

K_1 aufgefangenen Elektronen auf einem Kondensator sammelt und sie dann zu den schon auf dem Elektrometer befindlichen i -Mengen hinzuleitet. Auch im Vakuum werden Elektronen schon im ersten Käfig aufgefangen, was besonders einer Wirkung von Restgasen¹⁾ und bei kleinen Geschwindigkeiten Kontaktpotentialen²⁾ in K_1 zuzuschreiben ist. Ferner ist der in K_1 eintretende Elektronenstrahl nach obigem nicht völlig monochromatisiert, so daß die am stärksten streuenden Elektronen gleichfalls in K_1 verbleiben. Fehler, die durch diese Einflüsse entstehen, werden durch Bildung des Doppelverhältnisses für die W.-Qu.-Messung ausgeschaltet.

Die Meßanordnung

§ 3. Die Hauptapparatur

Fig. 2 zeigt die Maßskizze der Apparatur, wie sie nach längeren Vorversuchen als für die endgültigen W.-Qu.-Messungen

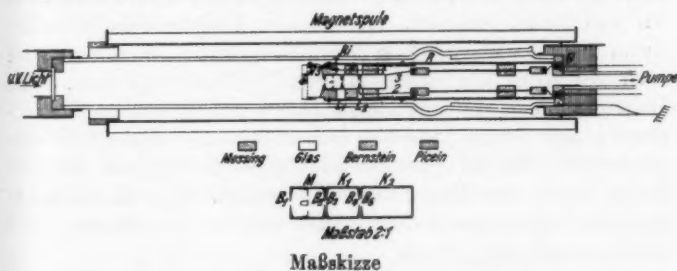


Fig. 2

brauchbar gefunden wurde. Darunter sind Monochromator M und die Käfige K_1 und K_2 der Deutlichkeit halber in doppeltem Maßstab noch einmal herausgezeichnet.

Zwei Punkte waren maßgebend für die Erweiterung des Meßbereiches nach kleinsten Geschwindigkeiten.

1. Es wurde mit lichtelektrischen Elektronen gearbeitet, da eine mit Oxydbelag versehene Glühfolie für quantitative Messungen bei wechselnden Gasdrücken nicht zuverlässig genug

1) Vgl. § 8.

2) Vgl. § 6.

ist, und da außerdem das Magnetfeld des Glühstromes die Homogenität des Spulenfeldes stört.

2. Nach Formel (1) nimmt bei gleichbleibender Monochromatorlänge das Spulenfeld mit der Wurzel aus der Voltgeschwindigkeit der Elektronen ab, so daß Störungen durch äußere Felder bei langsamen Elektronen zunehmen. Andererseits ist das Spulenfeld der Monochromatorlänge umgekehrt proportional. Um daher langsamere Elektronen als Rusch(1) messen zu können, wurde mit der Monochromatorlänge von 3 auf 1 cm heruntergegangen. Es entsprechen dann unter sonst gleichen Verhältnissen gleichen Spulenfeldern Voltgeschwindigkeiten, die sich wie 9:1 verhalten, so daß magnetische Störungen erst bei 9 mal kleineren Voltgeschwindigkeiten auftreten.

M , K_1 und K_2 sind aus Messing und haben Zylinderform. Der Monochromator hat eine Länge von $l = 10,0$ mm und Blenden von $0,7$ mm ϕ . Alle Blenden sind auswechselbar und genau zentriert. Zur exakten Definition der Blenden-ebene sind die Blenden von innen ausgedreht, so daß sie sich nach der Mitte hin zu einem scharfen Rand verjüngen. Das Mittelplättchen mit dem darauf sitzenden Kegelstumpf ist vermöge eines Ringes in den Monochromator klemmend eingeschoben. Es ist $\rho_1 = 0,6$ mm, $\rho_2 = 2,0$ mm, so daß die lichte Weite des Ringes $1,4$ mm beträgt. Der Kegelstumpf hat eine Höhe von 2 mm, seine vordere Grundfläche einen Durchmesser von $0,8$ mm.

Der Käfig K_1 hat Blenden von $1,5$ mm ϕ . Die Entfernung $B_2 \rightarrow B_4$ ist gleich der Monochromatorlänge $l = 10,0$ mm. Der Durchmesser von B_5 ist $2,2$ mm. Die Zwischenräume $M \rightarrow K_1$ und K_1 bis K_2 betragen $0,5$ mm.

Die beschriebenen Teile befinden sich in einem Messingrohr R , das auf eine geerdete Grundplatte G aufgelötet ist. Letztere ist durch Pizein mit einem Schliff so vergossen, daß abgegebene Dämpfe nur durch einen Diffusionsspalt in den Vakuumraum gelangen können. Durch den Schliff, der nur zur Hälfte gefettet war (Diffusionsspalt), kann die ganze Anordnung in einen Glaszylinder eingeführt werden. Das Messingrohr selbst ist durch einen Bajonettverschluß in zwei Teile zu zerlegen. K_1 und K_2 sind gegen den Messingmantel durch

Berns
gesetz
der n
von l
so da
Vorsp
Durch
gesetz
Hohls
violett
dient.
ein r
I
trone
die A
 K_1 u
zugef
ein g

Spul
wurd
3 cm
sicht

(4)

lamp
einer
Was
als

mit
pum

der f
1 Pro
mit

Bernsteinringe isoliert. In dem der Grundplatte entgegengesetzten Ende des Messingrohres sitzt ein Messingring R_1 , der nach vorne zu einen Hohlspiegel S trägt, während in ihn von hinten klemmend der Monochromator eingeschoben ist, so daß auch dieser dauernd Erdpotential hat. Auf einem Vorsprung dieses Spiegels sitzt ein Halter mit einem Netz N . Durch Glimmer isoliert ist auf diesen ein zweiter Halter aufgesetzt. Letzterer trägt eine Zinkkugel Z , auf der durch den Hohlspiegel das durch eine Quarzplatte eintretende ultraviolette Licht gesammelt wird, so daß sie als Elektronenquelle dient. Der Chromspiegel weist für das ultraviolette Gebiet ein relativ gutes Reflexionsvermögen auf (8).

Die Zinkkugel konnte zwecks Beschleunigung der Elektronen von außen her auf einer beliebigen Spannung gegen die Apparatur-Erde gehalten werden. Die Ladungen von K_1 und K_2 wurden durch zwei Leitungen einem Elektrometer zugeführt. Einige Öffnungen im Messingrohr gewährleisteten ein gutes Auspumpen.

§ 4. Weitere apparative Angaben

Das Magnetfeld wurde durch eine sorgfältig gewickelte Spule erzeugt, die von einer großen Standbatterie gespeist wurde. Auf der kritischen Flugstrecke der Elektronen von 3 cm war das Feld bis auf 0,7 Promille konstant. Unter Berücksichtigung des Korrektionsfaktors ermittelte sich die Beziehung:

$$(4) \quad H \text{ (in Gauss)} = 56,36^1 A \text{ (in Ampere)}.$$

Als Lichtquelle diente eine normale Quarzquecksilberlampe. Sie wurde zeitweilig überheizt. Ihr Strom wurde einer großen Akkumulatorenbatterie von 240 Volt entnommen. Wasserkühlung der Kittstellen und der Apparatur erwies sich als notwendig.

Der Glaskörper der Apparatur war durch ein Ansatzrohr mit einer Diffusionspumpe verbunden. Zwischen Diffusionspumpe und Apparatur befand sich eine Flüssige-Luftfalle, die

1) Zur rohen Kontrolle der Rechnung (eventueller Kurzschluß in der Spule) wurde der Faktor mit einem ballistischen Galvanometer auf 1 Proz. geprüft und eine Übereinstimmung innerhalb dieser Fehlergrenze mit der Rechnung gefunden.

durch einen Hahn von der Apparatur getrennt werden konnte. Dessen Zweck war zu verhindern, daß die in der Falle niedergeschlagenen Quecksilberdämpfe nach Abstellen der Kühlung in die Apparatur eindringen konnten und die Kontaktpotentiale veränderten. Die Gase wurden durch eine aus zwei Hähnen bestehende Schleuse so in die Apparatur eingelassen, daß sie vorher die Falle passieren mußten. Ihr Druck konnte mit einem MacLeod von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ Hg mm Meßgenauigkeit gemessen werden.

Zur Messung der Elektronenmengen wurde ein Quadranten-elektrometer nach Dolezalek in Quadrantenschaltung verwandt. Die Voltempfindlichkeit ergab sich zu etwa 7400 Skt. pro Volt bei einem Skalenabstand von etwa 3,5 m. An dem ersten Käfig K_1 lag ein Zusatzkondensator, um zu vermeiden, daß K_1 durch aufgefangene Elektronen eine Spannung erhielt, die die folgenden Elektronen auf ihrem Wege merkbar beeinflussen konnte.

Die Mengeneempfindlichkeit der Anordnung bei der I -Messung war mit einem Harmsschen Kondensator zu $6,1 \cdot 10^{-14} \frac{\text{Coulb.}}{\text{Skt.}}$ bestimmt. Wegen der relativ großen Kapazität des Elektrometers lag die Größe der kapazitiven Beeinflussung beider Käfige bei der Messung der i -Mengen innerhalb der Fehlergrenze.

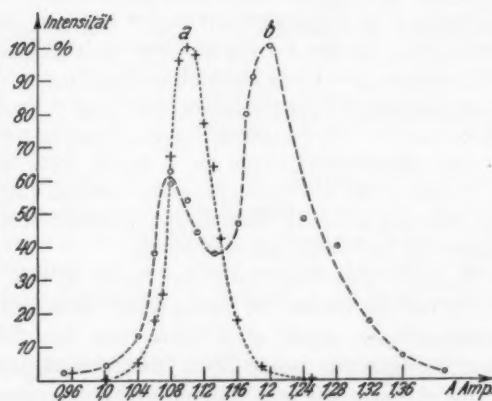
Sämtliche Zuleitungen zum Elektrometer wurden durch Bernstein isoliert in geerdeten Messingrohren verlegt, um Störungen durch Influenzladungen zu vermeiden.

Vorsichtsmaßnahmen und Kontrollmaßnahmen

§ 5. Die Justierung der Apparatur im Magnetfelde

Die Resultierende aus dem Spulenfelde und den äußeren Feldern, das Erdfeld eingeschlossen, muß in die Richtung der Blendennormalen fallen, da sonst die Elektronen neben den Blenden auf die Wandungen treffen. Mit Hilfe eines Inklinatoriums war zunächst die Spulenchse in die Richtung des äußeren Feldes gebracht. Die Blendenachse konnte justiert werden durch einen Stelling mit drei Schrauben, der eine Verschiebung des Glaskörpers innerhalb der Spule gestattete.

Die Wirkung einer Verschiebung der Blendenachse eines Monochromators gegen die Feldresultierende war in der Diplomarbeit¹⁾ des Verfassers genau untersucht worden. Wenn der Winkel zwischen Blendennormale und Feldrichtung eine gewisse Größe erreicht hatte, die von den geometrischen Verhältnissen der jeweiligen Anordnung abhing, traten in der magnetischen Geschwindigkeitsverteilungskurve zwei Maxima auf. Vgl. die der Diplomarbeit entnommene Fig. 3; sie zeigt zwei magnetische Geschwindigkeitsverteilungskurven, deren eine



Magnetische Geschwindigkeitsverteilungskurven

Kurve a bei richtiger Justierung

Kurve b bei Verstellung um 18'

Fig. 3

durch absichtliches Verschieben der Blendenachse gegen die Feldresultierende gewonnen war. Damals war ein Verstellwinkel von 6' an der Gestalt der Verteilungskurve gerade noch zu erkennen. Als Kriterium dafür trägt auch Rusch (1b) das von den Schwankungen der Elektronenquelle freie i/I -Verhältnis als Funktion des Spulenstromes auf. Das Vorhandensein dieser Doppelmaxima ergibt sich zwanglos daraus, daß die Blenden B_1 , B_2 und B_4 endliche Weiten haben.

1) H. Gaertner, Diplomarbeit, Braunschweig 1928.

Die jetzige Anordnung — für niedrigere Elektronengeschwindigkeiten gebaut — hat jedoch aus Intensitätsgründen größere Blendenöffnungen und geringere Monochromatorlänge als die Diplomapparatur. Ein Vergleich der geometrischen Verhältnisse zeigt, daß sie gegen eine schiefe Lage des Feldes etwa 8,5 mal weniger empfindlich ist, was einem Winkel von 50' entspricht. Zur Kontrolle wurde auch an vorliegender Apparatur eine systematische Justierung mit 5 Voltelektronen vorgenommen, die mit den Ergebnissen der Diplomarbeit übereinstimmte. Es zeigte sich, daß die Anordnung unter anderem gegen die Störungen einer etwa 10 m entfernten Starkstromleitung, in der die Stromdifferenz beider Leiter bis 60 Ampere betrug, praktisch unempfindlich war, ebenso gegen eine geringe Neigung der Spulenfeldrichtung gegen die Blendachse. Dies war für die folgenden Untersuchungen von großem Vorteil. Der Glaskörper wurde in Zukunft stets nach Anschlägen in die Mitte der Spule gebracht; während der ganzen folgenden Meßreihen wurde niemals ein Einfluß einer unrichtigen Justierung im Felde wahrgenommen.

Das Erdfeld: Das Magnetfeld der Spule ist um das Erdfeld am Ort der Apparatur zu korrigieren. Kommutieren des Magnetspulenstromes ergab eine Größe von 0,52 Gauss und somit eine Abweichung gegen den Tabellenwert für Braunschweig von 11 Proz., der zum größten Teil durch eiserne Heizkörper usw. bedingt sein dürfte. Für den niedrigsten Meßwert von 0,16 Volt machte diese Abweichung nur 2 Proz. aus und störte somit nicht. Die Gesamtkorrektion von 0,52 Gauss wurde bis zu 2,4 Voltelektronen angebracht, wo sie für die Voltgeschwindigkeit nur noch 3,5 Proz. ausmachte. Der Homogenität des Außenfeldes wegen wurden alle Eisenteile in größere Entfernung von der Spule gebracht oder durch Holz oder Messing ersetzt.

§ 6. Kontaktpotentiale

Kontaktpotentiale mit Feldern senkrecht zur Strahlrichtung ziehen hauptsächlich Elektronen aus dem Strahle heraus und haben somit eine Intensitätsverminderung des Strahles zur Folge. Dieser Einfluß wird nach langsameren Geschwindigkeiten zu immer stärker, so daß die Messungen aus Intensitäts-

mang
Richt
gesch

dämp
die
Chron
mach
Inten
werd
Kont
hatte
reblä
inge
gege

ihren
gege
6—8
liche
zuste

Aufr
zunä
stan
Soda
zweis
für
kurv
zweis
stets
M
festg
die
erm
schw
strö
eine

mangel sehr schwierig werden. Kontaktpotentialfelder in Richtung des Elektronenstrahles ändern die Elektronengeschwindigkeit.

Kontaktpotentiale werden vor allem durch Quecksilberdämpfe hervorgerufen. Daher wurden bei den Vorversuchen die Einzelteile der Messingapparatur mit einem dünnen Chromüberzuge versehen, um sie möglichst unangreifbar zu machen. Mit dieser Apparatur konnten bereits brauchbare Intensitäten bis zu ein Drittel Voltelektronen herunter erzielt werden. Nach Erscheinen einer Arbeit von W. Ende (9) über Kontaktpotentiale wurde das Verchromen aufgegeben. Ende hatte festgestellt, daß geschabte oder mit einem Sandstrahl-gebläse behandelte Metalloberflächen des gleichen Materials längere Zeit hindurch keine Kontaktpotentiale über 0,05 Volt gegeneinander aufweisen.

Es wurden daraufhin Messingkäfige verwandt, die bei ihrer Herstellung und beim Einsetzen nur mit sauberen Metallgegenständen in Berührung gekommen waren. Erst nach 6—8 Wochen war bei einer solchen Apparatur ein beträchtlicher Intensitätsabfall im Gebiete langsamster Elektronen festzustellen.

Kontaktpotentiale parallel zur Strahlrichtung sind durch Aufnahme von Gegenspannungskurven zu ermitteln. Es wurde zunächst K_1 (Fig. 1) mit K_2 verbunden und bei einem konstanten Spulenstrom die Gegenspannungskurve aufgenommen. Sodann wurde K_1 geerdet, und die Gegenspannungskurve zwischen K_1 und K_2 gemessen. Die Differentiation beider, für gleichen Spulenstrom aufgenommenen Gegenspannungskurven gibt als Differenz der Maxima beider Verteilungen das zwischen K_1 und K_2 herrschende Kontaktpotential. Es wurde stets unterhalb von 0,05 Volt gefunden. Ein zwischen M und K_1 gelegenes Kontaktpotential wird in folgender Weise festgestellt. Man nimmt für eine Reihe von Spulenströmen die Gegenspannungskurven $K_1 + K_2$ gegenüber M auf und ermittelt durch Differentiation die zugehörige häufigste Geschwindigkeit U' . Trägt man dann die Quadrate der Spulenströme als Funktion von U' auf, so liegen die Punkte auf einer Geraden (vgl. Fig. 4).

Geht die Gerade durch den Nullpunkt, so ist keine Potentialdifferenz zwischen M und K_1 vorhanden. Schneidet die Gerade die negative bzw. die positive X-Achse, so gibt die Abszisse des Schnittpunktes direkt das verzögernde bzw. beschleunigende Potential zwischen M und K_1 .

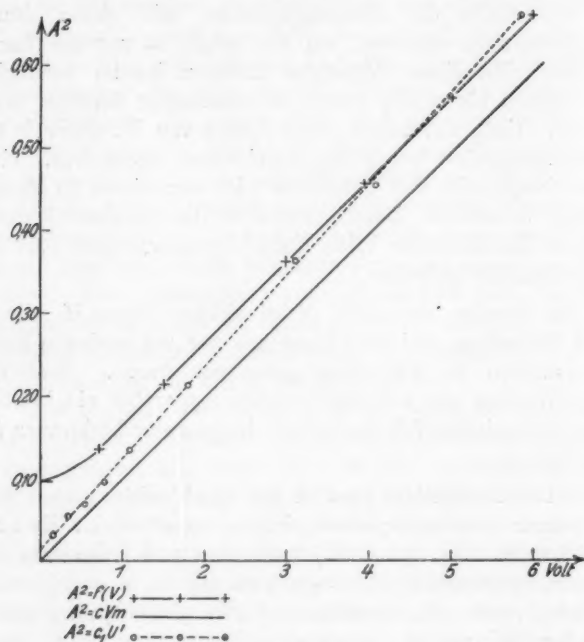


Fig. 4

Diese Methode wurde öfter zur Prüfung angewandt. Da sie jedoch ziemlich zeitraubend war, wurde als späteres Kriterium die Lage des bereits genau gemessenen Argonminimums für die Abschätzung von Kontaktpotentialen benutzt. Eine Apparatur wurde durch eine neue ersetzt, wenn sich bei zwischengeschalteten Argonmessungen zeigte, daß das Minimum der Argonkurve sich verschoben hatte, außerdem selbstverständlich dann, wenn durch Querfelder die Intensität des Strahles zu stark geschwächt war.

§ 7. Wirkender Weg und Absolutgeschwindigkeit

Wir können nach Formel (1) § 2 schreiben:

$$(5) \quad \frac{e}{m} \cdot H = 2 \pi \cdot v \cdot \frac{\cos \vartheta}{l} = 2 \pi \cdot \frac{v}{L}$$

wo $L = \frac{l}{\cos \vartheta}$ der sog. wirkende Weg ist, den die Elektronen bei ihrer Schraubenbewegung im Monochromator wirklich zurücklegen. Nach Formel (4) § 4 und Übergang von der Linear- geschwindigkeit zur Voltgeschwindigkeit ergibt sich dann:

$$A^2 = \frac{1}{7,12 \cdot L^2} \cdot V.$$

Die Beziehung $A^2 = f(V)$ stellt hiernach eine durch den Koordinatenanfangspunkt gehende Gerade dar, deren Richtungs- konstante uns den wirkenden Weg der Elektronen im Mono- chromator gibt. Die Funktion läßt sich experimentell in folgender Weise ermitteln.

Werden die Elektronen vor dem Eintritt in den Mono- chromator durch eine angelegte Spannung beschleunigt, so gehört zu dieser Spannung eine ganz bestimmte magnetische Geschwindigkeitverteilungskurve. (Intensität der auf das Elek- trometer gelangenden Elektronen als Funktion des Magnet- spulenstromes unter Konstanthaltung der Belichtungszeit und der Beschleunigungsspannung.) Man nimmt nun für ver- schiedene Spannungen V die Verteilungskurven auf und be- stimmt die Abszissen A ihrer Maxima. Trägt man dann die Werte A^2 nach Anbringung der Erdfeldkorrektur (§ 5) als Funktion der angelegten Spannung V auf, so liegen die Punkte von etwa 1 Volt Spannung ab tatsächlich auf einer Geraden (vgl. Fig. 4). Die Krümmung des unteren Astes der Kurve betrachten wir später. Aus der Richtungskonstante dieser Geraden ergibt sich die gesuchte Größe L , so daß wir durch die experimentelle Aufnahme von $A^2 = f(V)$ tatsächlich den von den Elektronen im Monochromator zurückgelegten Weg erhalten. Für den für die meisten Untersuchungen verwandten Monochromator ergab sich

$$L_m = 1,13, \text{ cm.}$$

L_m stellt wegen des endlichen Winkelbereichs einen Mittel- wert dar.

Andererseits gibt die Funktion $A^2 = f(V)$ die Absolutgeschwindigkeit der Elektronen, indem wir eine Parallele zu ihrem linearen Stück durch den Koordinatenanfangspunkt ziehen. Diese Gerade $A^2 = c \cdot V_m$ gibt uns dann für jeden Spulenstrom A die zugehörige mittlere Geschwindigkeit V_m ; denn die natürliche Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen sowie ein Kontaktpotential zwischen Zink und Messing in Strahlrichtung macht sich nur in einer Parallelverschiebung der Geraden bemerkbar. Schneidet die verlängerte Gerade von $A^2 = f(V)$ die negative X -Achse, so stellt die Abszisse die in Volt gemessene Geschwindigkeit der Elektronen ohne angelegtes Feld dar. Liegt der Schnittpunkt auf der positiven Seite, so ist ein verzögerndes Kontaktpotential vorhanden, das die Austrittsgeschwindigkeit übertrifft. Voraussetzung für diese Methode zur Bestimmung der Absolutgeschwindigkeit ist, daß langsame Elektronen den gleichen Winkelbereich bevorzugen wie die schnellen, wogegen zunächst der gekrümmte untere Verlauf von $A^2 = f(V)$ zu sprechen scheint.

Nun waren aber, um Kontaktpotentiale und die Homogenität des monochromatisierten Elektronenstrahles zu untersuchen, bei konstanten Spulenströmen Gegenspannungskurven aufgenommen und aus ihnen durch Differentiation die häufigste Geschwindigkeit U' ermittelt. Die Kurve $A^2 = f(U')$ verlief dabei bis zum tiefsten Werte $U' = 0,15$, linear (vgl. Fig. 4), was mit einer Änderung des bevorzugten Winkels nicht in Einklang steht. Der untere Ast von $A^2 = f(V)$ wird vielmehr durch Elektronen bedingt, die von dem Netz ausgelöst werden, welches sich zwischen Zinkkugel und Spiegel befindet. Diese sind daher von angelegten Spannungen zwischen Zinkkugel und Netz unabhängig und bilden mit den von der Zinkkugel ohne angelegte Spannung ausgelösten Elektronen die tiefste Geschwindigkeitsverteilung, die erreicht werden kann. Das Maximum dieser Geschwindigkeitsverteilung entspricht je nach der Art des Netzes einer anderen Geschwindigkeit. Bei einem verwandten Monochromator war bei einem Messingnetz die häufigste Elektronengeschwindigkeit 1,1 Volt. Wurde ein Chromnetz verwandt, so lag das Maximum bei 0,81 Volt.

Wurden die Zinkelektronen durch ein zwischen Zinkkugel und Netz gelegenes verzögerndes Feld abgebremst (bis zu

1,5 Volt) tisch
langsa
hande
Chrom
fügn
würde
keitsv

I
lag, w
abstei
zu 0,
wiede

Mon
gleich
sam
licher
länge
ruft,
beide
abzu
neris
Strah
leiter
Blen
war
der
dieje
welc
B, v
von
dah
die
jede
trete

1,5 Volt verzögernd untersucht), so blieb das Maximum praktisch an der gleichen Stelle liegen, ein Zeichen, daß in einem langsamen Elektronenstrahl hauptsächlich Netzelektronen vorhanden sind. Es wurden die W.-Qu.-Messungen stets mit einem Chromnetz angestellt, um eine niedrigere Verteilung zur Verfügung zu haben. Durch die Verwendung anderen Materials würde möglicherweise eine noch tiefer gelegene Geschwindigkeitsverteilung erhalten werden können.

Da das Maximum der vorliegenden Verteilung bei 0,81 Volt lag, wurden die W.-Qu. der langsamsten Elektronen auf dem absteigenden Aste der Verteilungskurve gemessen. Der bis zu 0,15₅ Volt geradlinige Verlauf der Kurve $A^2 = f(U)$ zeigt wieder, daß hiergegen keine Bedenken bestehen.

§ 8. Geschwindigkeitstreuung

Durch den endlichen ϑ Bereich, der den Elektronen im Monochromator zur Verfügung steht, ist unter Voraussetzung gleicher Longitudinalgeschwindigkeit eine Streuung der Gesamtgeschwindigkeit bedingt. Hierzu kommt wegen der endlichen Weite der Blenden eine Streuung der Monochromatorlänge, die eine Streuung der Longitudinalgeschwindigkeit hervorruft. Aus den geometrischen Verhältnissen ist nun zwar in beiden Fällen die Größe der maximal möglichen Streuung abzuschätzen (1 b). Jedoch dürfte es recht schwer sein, rechnerisch die tatsächliche Verteilung im monochromatisierten Strahle auf Grund der maximal möglichen Streuung herzuleiten. Ein Versuch, experimentell den Einfluß der endlichen Blendenweite auf die Monochromatisierung zu untersuchen, war in der Diplomarbeit des Verfassers unternommen. Unter der Voraussetzung unendlich kleiner Blenden müßten sich alle diejenigen Elektronen gleicher Longitudinalgeschwindigkeit, welche B_2 passiert haben, wieder in einem Konvergenzpunkte B_4 vereinigen, der um die Ganghöhe l einer Schraubenlinie von B_2 entfernt auf der Blendenachse liegt. Bringt man daher in diesem Konvergenzpunkt die Blende B_4 an, so werden die Elektronen in den hinteren Käfig K_2 gelangen. Aber für jede andere Stellung von B_4 dürfte kein Elektron in K_2 eintreten. Diese idealisierten Verhältnisse sind in Wirklichkeit

der endlichen Blenden wegen nicht vorhanden. Eine Folge davon ist, daß der Konvergenzpunkt B_4 auseinandergezogen wird. Ordnet man daher die Blende B_4 verschiebbar an, wie es in Fig. 5 angedeutet ist, so kann man für verschiedene



Fig. 5

Blendenstellungen auf beiden Seiten von der mittleren Stellung die auf das Elektrometer gelangenden Elektronenmengen messen. Trägt man als Ordinaten die Elektronenmengen auf und als Abszissen die Verschiebung gegen den idealen Konvergenzpunkt in Proz. der Monochromatorlänge, so gibt diese

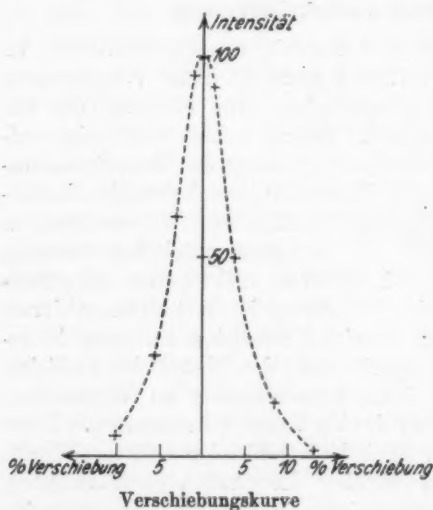


Fig. 6

wurde. Fig. 6 zeigt ein Beispiel einer Verschiebungskurve für 7-Voltelektronen. Sie gehört zu einem Monochromator von $l = 30$ mm und Blendendurchmessern $\phi_{B_1} = \phi_{B_2} = 0,4$ mm, während ϕ_{B_4} nur 0,5 mm war. Die Kurve weist eine Halbwertsbreite von etwa 7,2 Proz. der Monochromatorlänge auf.

Blendenstellungen auf beiden Seiten von der mittleren Stellung die auf das Elektrometer gelangenden Elektronenmengen messen.

sog. Verschiebungskurve ein Maß für die durch die endliche Blendenweite

hervorgerufene Streuung der Longitudinalgeschwindigkeit. Bei der Aufnahme der Verschiebungskurven entsprach der zugehörige Magnetspulenstrom natürlich dem Abszissenwert des Maximums der magnetischen Geschwindigkeitsverteilungskurve, die vorher jedesmal aufgenommen

Wink

10

8

6

4

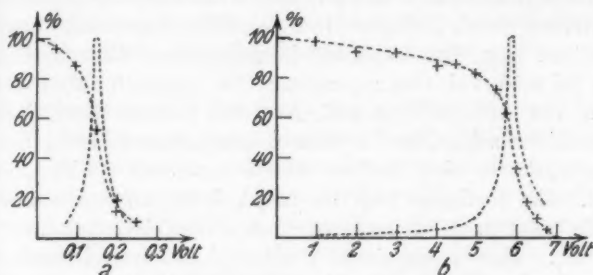
2

Dim
bestä
ange
legu
hier
eing
den

dam
chro
allen

Fä
reich
stell
in d
Arb
gle
liche
der
noch
gese
ordn

In der Diplomarbeit wurde auch der Einfluß des endlichen Winkelbereiches $\Delta\theta$ der Elektronen durch Änderung der



Gegenspannungskurven nebst Streuungskurven

a Gegenfeld liegt an K_2

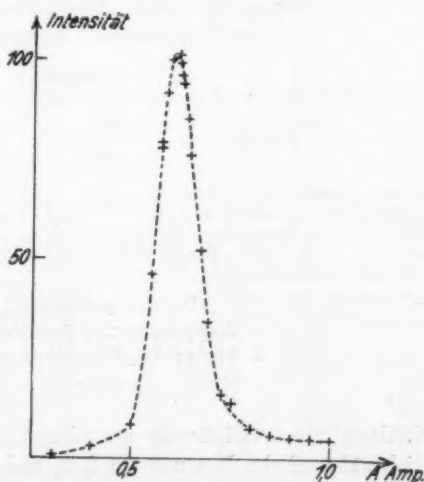
b Gegenfeld liegt zwischen M und K_1

Fig. 7

Dimensionen ϱ_1 und ϱ_2 des Mittelplättchens untersucht. Es bestätigten sich im wesentlichen die darüber von Pusch (1a) angestellten Überlegungen, so daß hierauf nicht näher eingegangen zu werden braucht.

Weil sich nun damals die Monochromatisierung in allen untersuchten

Fällen als hinreichend herausgestellt hatte, wurde in der vorliegenden Arbeit von einer gleichen ausführlichen Untersuchung der verwandten Monochromatoren abgesehen, um die Anordnung nicht zu



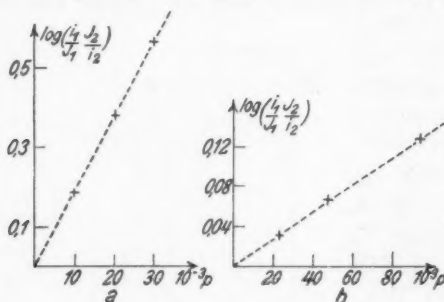
Magnetische Geschwindigkeitsverteilungskurve
Angelegte Spannung 3 Volt

Fig. 8

komplizieren. Es wurden nur die Gegenspannungskurven herangezogen, um die Homogenität des Strahles abzuschätzen. Fig. 7a stellt eine Gegenspannungskurve dar, die im Gebiete langsamster Elektronen durch Anlegen eines variablen Gegenfeldes an K_2 gewonnen war. Das Maximum der zugehörigen Streuungskurve liegt bei 0,15₈ Volt Gegenspannung. Sie weist eine Halbwertsbreite von etwa 25 Proz. auf. Aus dem höheren Geschwindigkeitsgebiete zeigt Fig. 7b eine Gegenspannungskurve, deren Streuungskurve eine Halbwertsbreite von etwa 5,5 Proz. aufweist. Ihr Maximum liegt bei 5,8₈ Volt Gegenspannung. Sie wurde erhalten durch Anlegen eines Gegenfeldes zwischen M und K_1 . Eine magnetische Geschwindigkeitsverteilungskurve (vgl. § 7) für Elektronen, die mit 3 Volt beschleunigt sind, zeigt Fig. 8. Die Halbwertsbreite beträgt 20,6 Proz.

§ 9. Prüfung der Druckproportionalität

Bei der Messung ist darauf zu achten, daß der Dampfdruck der Picein- und Fettdämpfe der Dichtungen, die trotz



Druckproportionalität

a Wasserstoff: 2,1₇ Voltelektronen

b Argon: 0,8₈ Voltelektronen

Fig. 9

Kühlung nicht vollständig aus der Anordnung zu entfernen sind, während der Messung von i_1/I_1 und i_2/I_2 konstant bleibt; denn nur in diesem Fall fällt dieser Einfluß auf die Messung des W.-Qu. durch die Bildung des Doppelverhältnisses in der Formel (3) heraus. Die Messungen verliefen daher stets so,

daß zunächst 3—4 mal i_1/I_1 bestimmt wurde, dann etwa 5—6 mal i_2/I_2 . Daran schlossen sich nach dem Auspumpen des Gases wieder etwa 3 Messungen von i_1/I_1 , die mit den ersteren gemittelt wurden. Es wurde sorgfältig darauf geachtet, daß in der Reihe der Einzelwerte kein systematischer Gang zu erkennen war.

Ferner wurden in der W.-Qu.-Kurve für eine ganze Reihe von Punkten 3 oder 4 verschiedene Gasdrücke benutzt und der Logarithmus des Doppelverhältnisses als Funktion des Gasdruckes aufgetragen. Wenn der Dampfdruck während der Messung konstant bleibt, so liegen die Punkte nach Formel (3) auf einer Geraden. Dies Kriterium war für alle Punkte innerhalb der Meßfehler erfüllt (vgl. z. B. Fig. 9).

Die Meßergebnisse

§ 10. Meßbeispiel

Bei den folgenden W.-Qu.-Messungen wurden alle Kontrollmaßnahmen der §§ 5—8 sorgfältig durchgeführt. Die Tab. 1 stellt ein Beispiel einer W.-Qu.-Messung an Argon (von Linde) dar, die auf dem absteigenden Aste der magnetischen Geschwindigkeitsverteilungskurve gemessen wurde.

Tabelle 1

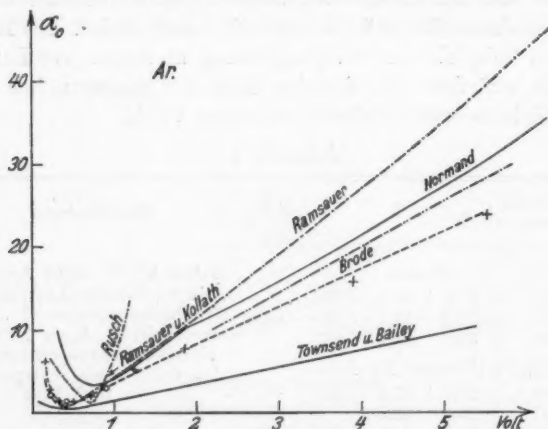
Magn. Strom Ampere	i	I	i/I	$(i/I)_m$	Bemerkungen
Vakuum					Datum 31. 12. 1929; Argon D (Linde) Flüssige-Luftkühlung Belichtungszeit etwa 45". Wirk- kender Weg $L_m = 1,13$, cm Versuchsraumtemperatur 27° $A = 0,225$ Amp. entsprechen $V = 0,50$, Volt $\frac{i_1}{I_1} : \frac{i_2}{I_2} = \frac{0,850}{0,736} = 1,153$
0,225	51,6	60,5	0,853	0,850	
0,225	43,6	51,1	0,853		
0,225	45,6	54,1	0,843		
122,5 · 10 ⁻³ mm Hg Argon					
0,225	27,9	37,4	0,746	0,736	
0,225	26,8	36,5	0,735		
0,225	27,2	37,1	0,733		
0,225	26,0	35,6	0,730		
0,225	27,9	37,9	0,736		
Vakuum					
0,225	43,6	51,1	0,853	0,850	
0,225	42,3	49,3	0,856		
0,225	43,6	51,8	0,842		

$$\alpha_0 = \frac{1}{122,5} \cdot \frac{10^3}{1,13} \cdot 2,30 \cdot \log 1,153 \cdot \frac{300}{273} = 1,12 \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^2}$$

Auf Grund der Überlegungen des § 6 ergab sich aus der zum verwandten Monochromator gehörenden Geraden $A^2 = c \cdot V_m$ für $A = 0,225$ Amp. unter Berücksichtigung der Erdfeldkorrektur von § 5 die mittlere Elektronengeschwindigkeit $V_m = 0,50_6$ Volt. Die zur Gasdruckkorrektur auf 0° benötigte Temperatur im Inneren der Apparatur wurde zu ungefähr 27°C ermittelt (Wärmestrahlung der Quarz-Quecksilberlampe). Eigentlich befinden wir uns schon im Übergangsgebiet von normaler Druckkorrektur und Knudsen'scher Druckkorrektur. Da hierfür nur eine Temperaturdifferenz von weniger als 10° in Frage kommt (Unterschied von MacLeod-Temperatur gegen Versuchsraumtemperatur), wurde normal korrigiert.

§ 11. Argon

Die nach Art des Meßbeispiels gewonnenen Meßergebnisse zeigen Tab. 2 und Fig. 10. Es wurden 2 Gasproben verwandt.



Wirkungsquerschnitt von Argon
in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit

+++ : 1. Probe; ooo : 2. Probe; — : Townsend und Bailey;
- - - : Ramsauer und Ramsauer und Kollath; ····· : Rusch*);
— ····· : Brode (13); ——— Normand

*) Das Kontaktpotential ist nicht korrigiert.

Fig. 10

1. Argon D von Linde¹⁾ mit 99,5 Proz. Ar und 0,5 Proz. N₂. Die Meßwerte sind durch schwarze Kreuze (+ +) bezeichnet.

2. Argon der Firma R. Goetze, Leipzig, als spektralrein geliefert (Kreise o o o). Das von Rusch (4) früher gefundene Argonminimum²⁾, dessen absolute Voltlage festzulegen das eine Hauptziel dieser Arbeit war, wurde bei 0,4₀ Volt festgestellt. Ramsauer und Kollath (5a) hatten es bei 0,3₇ Volt gefunden und Townsend und Bailey (2a) bei 0,3₀ Volt. Mit beiden Arbeiten besteht also eine gute Übereinstimmung, während die Minimumlage von Normand § 1 (14) um einige Zehntel Volt verschoben ist und sich bei 0,64 Volt befindet.

Tabelle 2³⁾

Volt	Ar-Linde α_0	Ar-Goetze α_0	Volt	Ar-Linde α_0	Ar-Goetze α_0
0,16 ₈	6,0 ₃	—	0,88 ₀	—	3,0 ₅
0,23 ₄	2,4 ₉	2,1 ₃	1,2 ₄	5,2 ₅	—
0,31 ₁	1,3 ₄	—	1,8 ₈	7,7 ₄	—
0,40 ₃	0,83 ₀	1,3 ₃	3,9 ₀	15,3 ₀	—
0,50 ₈	1,1 ₃	—	5,5 ₃	23,9 ₀	—
0,72 ₀	2,0 ₃	—	—	—	—

Der W.-Qu., gemessen in cm²/cm³, sinkt von etwa 24 bei 5,5 Volt auf etwa 1 bei 0,4 Volt herab und steigt wieder bis auf 6 bei 0,17 Volt an. Ein Vergleich mit der Argonkurve von Ramsauer und Kollath zeigt, daß die Form der W.-Qu.-Kurve, sowie die Lage des Minimums offenbar unabhängig davon ist, ob im transversalen oder longitudinalen Felde gemessen wird.

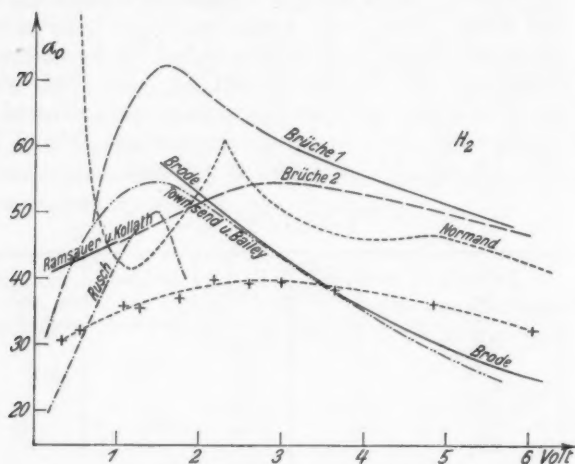
1) Das Gas entstammte einem Geschenk der Firma Linde. Auch einen großen Teil der flüssigen Luft, die zu dieser Arbeit benötigt wurde, überließ uns die hiesige Linde-Filiale kostenlos. Der Firma sei auch an dieser Stelle für ihre Spenden unser bester Dank ausgesprochen.

2) Das Minimum von M. Rusch lag bei 0,7₀ Volt, konnte aber durch ein in seiner Anordnung herrschendes Kontaktpotential um einige Zehntel Volt verschoben sein; denn in der damaligen Anordnung war keine Möglichkeit vorhanden, Kontaktpotentiale festzustellen.

3) Eine Korrektur wegen der geringen Stickstoffbeimengung, die im Minimum merkbar wird und dort nach Ramsauer und Kollath etwa 0,15 cm⁻¹ beträgt, ist nicht angebracht.

§ 12. Wasserstoff

Die Messergebnisse zeigt Tab. 3 und Fig. 11. Es wurde eine Probe verwendet, die in der PTR. durch Abdampfen aus flüssigem Wasserstoff gewonnen war.¹⁾



Wirkungsquerschnitt von Wasserstoff
in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit

+++ : Meßpunkte; - - - - - : Townsend und Bailey;
— : Brode (13); - - - - - : Rusch; — - - - - : Brüche (10);
- - - - - : Brüche (11); — : Ramsauer und Kollath;
- - - - - : Normand

Fig. 11

Tabelle 3

Volt	H ₂ α ₀	Volt	H ₂ α ₀
0,30 ₅	30,4	2,6 ₀	39,1
0,54 ₅	32,3	3,0 ₀	39,3
1,05 ₅	35,8	3,6 ₄	38,3
1,27 ₈	35,1	4,8 ₃	36,3
1,7 ₄	36,8	6,0 ₅	32,3
2,1 ₇	40,0	—	—

1) Hrn. Oberregierungsrat Dr. Meissner sei auch an dieser Stelle für die Überlassung einiger Gasproben herzlichst gedankt.

Ein Vergleich der bislang vorliegenden W.-Qu.-Messungen an Wasserstoff gemäß Fig. 11 hatte gezeigt, daß bezüglich der Lage des Maximums gute Übereinstimmung zwischen Townsend und Bailey (2a und b), Rusch (4) und Brüche (10) besteht. Auch die Kurvenform ist ähnlich, wenn man von der absoluten Höhe zunächst absieht. Dagegen weist eine später von Brüche (11) mit der Ramsauer'schen Methode gewonnene Kurve und deren Fortsetzung von Ramsauer und Kollath (5b) sowohl in der Lage des Maximums, sowie auch in der Form erhebliche Unterschiede auf. Ramsauer und Kollath hatten, wie auch Brüche in seiner zweiten Arbeit, mit einer magnetischen Methode gearbeitet, während Brüches erste Methode (nach Lenard), sowie die Anordnung von Rusch kein Magnetfeld benutzte. Auch Townsend und Bailey hatten die Diffusion des Elektronenstrahles ohne Magnetfeld bestimmt. Ein Magnetfeld wurde dort lediglich in einer besonderen Messung zur Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Elektronen in Feldrichtung verwendet.

Es war daher von Interesse, das Problem mit einer zweiten magnetischen Methode anzugreifen. Die gewonnene Kurve zeigt ein langsames Ansteigen von 32 cm^{-1} bei 6 Volt auf $39,5 \text{ cm}^{-1}$ bei 2,5 Volt. Dann sinkt der W.-Qu. wieder ab bis auf 30 cm^{-1} bei 0,3 Volt. Es ergibt sich also, daß die mit vorliegender Anordnung im longitudinalen Magnetfelde gewonnene W.-Qu.-Kurve für Wasserstoff, von der Absoluthöhe abgesehen, fast einen vollkommenen Anschluß an die von Ramsauer, Kollath und Brüche im transversalen Magnetfelde gewonnenen Resultate gibt.

Man muß daher wohl annehmen, daß bei Wasserstoff ein Magnetfeld, gleichgültig in welcher Richtung zum Elektronenstrahl, einen Einfluß auf die Form der W.-Qu.-Kurve ausübt.¹⁾

Hier zeigen die mit der Brodeschen Methode angestellten Messungen von Normand (14) prinzipielle Abweichungen. Weder sein Minimum bei 1,2 Volt noch sein steiler Anstieg nach kleinsten Geschwindigkeiten hin ist in unserer Kurve angedeutet.

1) Bei Stickstoff scheint nach den bislang vorliegenden Messungen ein ähnlicher Einfluß vorhanden zu sein. Vgl. z. B. bei H. L. Bröse und E. H. Saaymann, Ann. d. Phys. [5] 5. S. 831. 1930, die Fig. 9.

§ 13. Absolutwert der W.-Qu.-Werte ¹⁾

Die in vorliegender Arbeit gemessenen W.-Qu.-Werte liegen etwa um 30 Proz. unter den entsprechenden von Ramsauer-Kollath-Brüche. Nun ist die Wirkung der endlichen Blendenweiten in Verbindung mit der Länge des Strahlweges auf den Absolutwert des gemessenen W.-Qu. sicherlich von Einfluß. Eine Abschätzung der Korrektur für die vorliegende Anordnung nach den Rechnungen von O. Beeck (12) ergab, daß die Differenz von 30 Proz. durch die Wirkung der Verschiedenheit der geometrischen Verhältnisse *nicht* erklärt werden kann, *wenn* man, wie zunächst Beeck voraussetzt, daß bei dem Zusammenstoß eines Elektrons mit einem Gasmolekül alle Ablenkungswinkel gleich wahrscheinlich sind. Sind jedoch kleine Ablenkungswinkel etwa im untersuchten Geschwindigkeitsgebiet von 0,2—6 Volt bevorzugt, so wird der Einfluß der Blendenweiten sehr viel stärker und eine Änderung des W.-Qu. um 30 Proz. erscheint möglich.

Ein Beispiel für die Veränderung der Absolutwerte bei den verschiedenen Apparaturen der einzelnen Autoren zeigt die Zusammenstellung der Argonmessungen von Fig. 10. Dabei weist in der Tat die Kurve von Rusch, der mit den feinsten Blenden gearbeitet hatte, die größten Absolutwerte auf, während die niedrigsten Werte die Apparatur von Townsend und Bailey

1) Der Inhalt dieses Paragraphen gibt keinen experimentell gesicherten Beweis dafür, daß die Absoluthöhe des W.-Qu. von den Blendendimensionen abhängt. Er soll lediglich zeigen, daß die an einigen Stellen ausgesprochene Ansicht, die W.-Qu.-Werte seien nur unmerklich von den Blendendimensionen beeinflusst, einer Kritik und Nachprüfung bedarf.

Den Einwand, daß die starke Verringerung der in vorliegender Arbeit gemessenen W.-Qu.-Werte durch prinzipielle methodische Gründe bedingt sind, habe ich dadurch entkräftet, daß ich mit der *gleichen Methode* und mit *denselben Gasproben*, jedoch mit einem längeren Monochromator und Käfig (je 30 mm Länge) und viel feineren Blenden W.-Qu. erhalten habe, die um 25—35 Proz. höher liegen als die der vorliegenden Arbeit.

Selbstverständlich kann eine bindende Aussage über die Abhängigkeit der Absolutwerte des W.-Qu. von dem mittleren Öffnungswinkel der Apparatur erst dann gemacht werden, wenn die Frage systematisch durch Variation der Monochromatorlänge und der Blendenweiten behandelt ist.

M. Rusch.

ergibt, die die größten Blenden benutzten. Dazwischen liegen die Kurven der übrigen Autoren. Natürlich sind diese Unterschiede nicht nur auf die verschiedenen Blendendimensionen der einzelnen Apparaturen zurückzuführen, sondern es spielt sicher eine wesentliche Rolle, ob und in welcher Form bei den Untersuchungen eine Differenzmethode verwandt ist.

Es haben sich nun in jüngster Zeit einige Arbeiten mit dem Problem des Einflusses der Blendengröße auf den W.-Qu. oder mit der Bevorzugung kleinerer Winkel beim Zusammenstoß von Elektronen mit Gasmolekülen befaßt. Sie widersprechen sich aber zum Teil. Außerdem sind die Versuche über die Abhängigkeit der Streuintensität der Elektronen vom Winkel durchweg für höhere Geschwindigkeiten angestellt, als die in der vorliegenden Arbeit benutzten.

Brüche (15) findet bei einigen gelegentlichen Messungen, daß die Eigenschaften der Apparatur durch die Blendengröße jedenfalls in dem untersuchten Größenintervall nicht wesentlich beeinflußt werden. Allerdings bemerkt er in derselben Arbeit „Verschiedenheiten in der Breite der Schlitze, kleine Unterschiede im Metall usw. werden Unterschiede in der Gestalt und Höhe der Wirkungsquerschnittskurven bedingen“. Er findet in der Tat Unterschiede in den W.-Qu.-Kurven bei Methan, die mit zwei verschiedenen Apparaturen im Bereiche von 1 bis 50 Volt gemessen waren, obgleich er in beiden Fällen mit der 2-Käfigmethode quantitativ gearbeitet hatte. Die Unterschiede bestehen in der Höhe, und in der Voltlage des Maximums, sowie im An- und Abstieg der Kurven zu beiden Seiten des Maximums.¹⁾

M. C. Green (17) findet dagegen keinen Einfluß der Blendengröße bei Messungen an Ar, He, H₂ und Hg gegenüber Elektronen von 11—196 Volt und schließt daraus, daß in diesem Geschwindigkeitsgebiete kleinere Winkel beim Stoß nicht bevorzugt werden. Dieses Ergebnis steht aber im Gegensatz zu den Untersuchungen einer Reihe von Autoren, die die Elek-

1) Auch bei W.-Qu.-Messungen an Quecksilberdampf gegenüber Lithiumionen von 25—3000 Volt Geschwindigkeit findet J. W. Cox (16) einen starken Einfluß der Blendendimensionen auf die Höhe der W.-Qu.-Kurven.

tronenstreuung an Gasmolekülen mit direkten Methoden untersucht haben.

Es sind zu nennen:

a) E. G. Dymond und E. E. Watson (18), die die Streuung von 100—400 Voltelektronen am He untersuchten.

b) F. L. Arnot (19), der Streuversuche mit 82 Voltelektronen am Hg-Dampf anstellte.

c) G. P. Harnwell (20), dieser maß die Streuung von 40 bis 200 Voltelektronen an He, Ne, H_2 und N_2 .

d) McMillen (21), er verwendete 50—150 Voltelektronen gegenüber Ar, H_2 und He.

Die unter a—d genannten Forscher fanden, wenn ihre Resultate auch in gewissen Punkten voneinander abweichen, übereinstimmend, daß in dem von ihnen untersuchten Geschwindigkeitsgebiete, die Intensität der Streustrahlung nach großen Winkeln zu stark abnimmt, und zwar um so mehr, je schneller die Elektronen sind. Bei langsameren Elektronen werden die Kurven allerdings flacher. Jedoch von 100 Voltstrahlen ab, zeigte sich die Intensitätsabnahme nach großen Winkeln zu schon sehr stark ausgeprägt, so daß die Folgerungen von M. C. Green wenigstens in bezug auf ihre größeren Geschwindigkeiten isoliert dastehen, während für das Gebiet langsamer Elektronen keine direkte Kritik möglich ist, da bisher für dieses Geschwindigkeitsgebiet keine Streuversuche über einen größeren Winkelbereich angestellt zu sein scheinen.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind folgende:

1. Die von M. Rusch (1) angegebene Methode zur Messung von W.-Qu. im longitudinalen Felde wird so weit ausgebaut, daß W.-Qu. bis 0,1₇ Voltelektronen herab damit gemessen werden können.

2. Die Lage des von Rusch (4) angegebenen Argonminimums wurde quantitativ auf 0,4₀ Volt korrigiert und zeigt damit gute Übereinstimmung mit den Angaben von Townsend und Bailey (2a) und Ramsauer und Kollath (5).

3. Zur Anomalie der W.-Qu.-Kurve bei Wasserstoff wird festgestellt, daß die Methode mit dem longitudinalen Magnetfelde die gleiche Kurvenform gibt, wie die im transversalen Magnetfelde von Brüche (11) und Ramsauer und Kollath (5b) gemessene, im Gegensatz zu den drei ohne Magnetfeld gewonnenen Kurven von Townsend und Bailey (2a und b), Rusch (4) und Brüche (10).

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig in der Zeit von Ostern 1928 bis Ostern 1930 ausgeführt. Hrn. Prof. Dr. H. Diesselhorst sage ich für Überlassung der Apparate und wohlwollendes Interesse an dem Thema meinen herzlichsten Dank. Hrn. Privatdozenten Dr. M. Rusch, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, bin ich für viele wertvolle Ratschläge und stete Hilfe zu größtem Dank verpflichtet. Auch Hrn. Dr. A. Wendt danke ich für manchen Rat. Einen Teil der benötigten Mittel stellte die *Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft* zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Literaturverzeichnis

- 1a) M. Rusch, Ann. d. Phys. **80**. S. 707. 1926.
- 1b) M. Rusch, Habilitationsschrift. Braunschweig 1928.
- 2a) I. S. Townsend und V. A. Bailey, Phil. Mag. **44**. S. 1033. 1922.
- 2b) H. L. Bröse und E. H. Saaymann, Ann. d. Phys. [5] **5**. S. 797. 1930.
- 3) H. Sponer, Ztschr. f. Phys. **18**. S. 249. 1923.
- 4) M. Rusch, Phys. Ztschr. **26**. S. 748. 1925.
- 5a) C. Ramsauer und R. Kollath, Ann. d. Phys. [5] **3**. S. 536. 1929.
- 5b) C. Ramsauer und R. Kollath, Ann. d. Phys. [5] **4**. S. 91. 1930.
- 6a) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **64**. S. 513. 1921.
- 6b) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **66**. S. 546. 1921.
- 6c) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **72**. S. 345. 1923.
- 7) I. Holtsmark, Ztschr. f. Phys. **55**. S. 437. 1929.
- 8) E. O. Hulburt, Astrophysical Journal **42**. S. 214. 1915.
- 9) W. Ende, Phys. Ztschr. **30**. S. 477. 1929.
- 10) E. Brüche, Ann. d. Phys. **81**. S. 537. 1926.
- 11) E. Brüche, Ann. d. Phys. **82**. S. 930. 1927.
- 12) O. Beeck, Ztschr. f. Phys. **61**. S. 250 und **64**. S. 727. 1930.
- 13) R. B. Brode, Phys. Rev. **25**. S. 636. 1925.

14) C. E. Normand, Phys. Rev. **35**. S. 1217. 1930; vgl. auch C. E. Normand und R. Brode, Phys. Rev. **35**. S. 1438. 1930.

15) E. Brüche, Ann. d. Phys. [5] **4**. S. 392. 1930.

16) J. W. Cox, Phys. Rev. **34**. S. 1426. 1929 und **35**. S. 123. 1930.

17) M. C. Green, Phys. Rev. **36**. S. 239. 1930.

18) E. G. Dymond und E. E. Watson, Proc. Roy. Soc. Lon. **122A**. S. 571. 1929.

19) F. L. Arnot, Proc. Roy. Soc. Lon. **125A**. S. 660. 1929.

20) G. P. Harnwell, vgl. bes. Phys. Rev. **33**. S. 559. 1929 und **34**. S. 661. 1929.

21) J. H. Mc Millen, Phys. Rev. **36**. S. 1034. 1930; vgl. auch A. L. Hughes und J. H. Mc Millen, Phys. Rev. **35**. S. 1438. 1930.

Anmerkung bei der Korrektur

Inzwischen erschienen die Arbeiten von:

22) R. Kollath, Phys. Ztschr. **31**. S. 985. 1930.

23) C. Ramsauer u. R. Kollath, Ann. d. Phys. [5] **7**. S. 176. 1930.

(Eingegangen 18. November 1930)

bekan
nicht
Frage
Zahle
für e
hinre
gestel
Sein
Zeite
die D
druck

damp
sions
wesen

dampf
Menge

Varia
darat
CCl₄

Die Reibung, Wärmeleitung und Diffusion in Gasmischungen

XIII. Über die Diffusionskonstante verdünnter Gasmischungen

Von Max Trautz und With. Ries

(29. Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut
der Universität Heidelberg)

(Mit 2 Figuren)

I. Zweck der Untersuchung

Die Diffusionskonstanten von Gasen in Gasen sind wenig bekannt, die Methoden zu ihrer Bestimmung größtenteils noch nicht kritisch untersucht; ebensowenig im allgemeinen die Frage danach, für welches Konzentrationsgebiet die gemessenen Zahlen definiert sind. Beides soll in dieser Arbeit geschehen für eine Form der Verdampfungsmethode. Dabei streicht ein hinreichend rascher Gasstrom über die Mündung eines aufgestellten Rohres, das auf seinem Grund Flüssigkeit enthält. Sein Gasraum definiert den Diffusionszylinder; die Menge pro Zeiteinheit weggeführten Dampfes mißt man; daraus ist dann die Diffusionskonstante D berechenbar, wenn man noch Dampfdruck und Dichte der Flüssigkeit kennt.

Diese Stefan(1)-Winkelmannsche (2) Methode der Verdampfungsgeschwindigkeitsmessung zur Bestimmung von Diffusionskonstanten hat im Jahre 1910 G. Wuppermann (3) wesentlich verbessert.

Vor allem ersetzte er die Glasröhrchen, in denen sich der Verdampfungsvorgang abspielte, durch Metallröhrchen und bestimmte die Menge der verdampften Flüssigkeit mit der Waage.

Wir bevorzugten nicht wie die genannten Forscher Variation der verdampfenden Flüssigkeit, sondern legten Wert darauf, für die von uns gemessenen Stoffpaare $C_6H_6-H_2$ und CCl_4-H_2 ein möglichst großes Zahlenmaterial zu sammeln, an

dem man die Genauigkeit der Diffusionskonstanten beurteilen kann.

Gleichzeitig wurde in unserem Institut eine im selben Sinn methodenkritische Arbeit (4) durchgeführt, bei der der Wuppermannsche Apparat etwas variiert wurde, nach dem früheren Winkelmannschen hin. So war ein Ziel, darüber zu entscheiden, welche von beiden Methoden zweckmäßiger sei.

Zugleich aber ließ sich eine zweite Frage behandeln, nämlich die, wie bei den gewählten Beispielen die Konstanz des Produktes $D \cdot \sqrt{M}$, wo M das Molgewicht ist, von der Relativkonzentration des Gases M abhängt.

II. Neue Messungen

A. Versuchsanordnung

Zu den Versuchen diente Wuppermanns Apparat, den wir absichtlich nicht wesentlich abänderten.

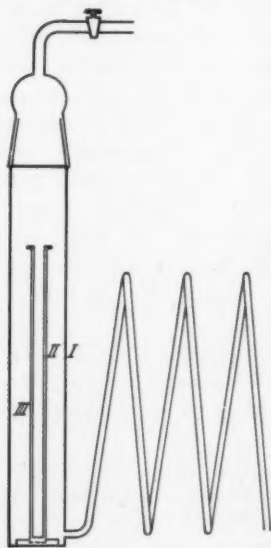


Fig. 1

Durch einen Cu-Mantel (I) von 325 mm Länge und 39 mm lichter Weite, unten durch eine hart aufgelötete Cu-Platte, oben durch einen Glasschliff verschlossen, führte eine etwa 3 m lange Cu-Spirale von 4 mm lichter Weite, die 12 mm vom unteren Verschluss in den Cu-Mantel mündete, einen auf eine bestimmte Temperatur gebrachten Gasstrom. Im Cu-Mantel stand ein Cu-Rohr (II) (lichte Weite 10,5 mm) auf eine Cu-Platte aufgelötet, die gerade noch durch die konische Verjüngung des Schliffes hindurchging. Es trug oben einen Kragen von 3 mm Breite; seine innere Höhe betrug 223 mm, so daß das in es gehängte Ag-Röhrchen (III) den Boden des Cu-Rohres nicht berührte. Von beiden Metallen berührten sich lediglich, gerade wie bei Wuppermann, die beiden Kragen des Cu-Rohres (II) und des Ag-Röhrchens (III). Also floß die Wärme wesentlich von oben her zur Flüssigkeit. Ein- und Ausführen des

Ag-Röhrchens erfolgte mit einer besonderen Zange.

Im Thermostat (330 Liter) wurde das Wasser mit drei starken Rührern dauernd, auch während der Versuche — was nichts ausmachte —

durchg
die m
messu
1/10 o. T
schwa
der D

gerad
staub
tuch
Zweck
an de

tubusa
nahm
zur F
gefüll
Ag-Rö

gebra
Vora
konst
20 M
Wägr
Meng
des
Vers
der V
die E
mit
die
Stop
lung
nach
woge
daue

H₂ i
auch

durchgeführt; die Temperatur war durch Thermoregulatoren geregelt, die mit Relais zwei Ölheizkörper ein- und ausschalteten. Temperaturmessung im Thermostaten geschah durch Spiegelablesung eines geeichten $\frac{1}{10}^{\circ}$ -Thermometers dicht am Apparat. Die Meßtemperatur $23,0^{\circ}$ C schwankte um höchstens $\pm 0,02^{\circ}$ C. Hierdurch bewirkte Schwankungen der Diffusionskonstanten fallen bei weitem in die Fehlergrenze.

B. Ausführung der Versuche

Das Ag-Röhrchen wurde zuerst mit der Flüssigkeit, die gerade zum Messen Verwendung fand, ausgespült, mit warmer staubfreier Luft getrocknet, mit reinem, nicht faserndem Leinentuch zur Entfernung hineingeratener Staubteilchen ausgewischt. Zwecks Leerwägung hing es sodann eine Viertelstunde lang an der Wage.

Zum Einfüllen der Flüssigkeit dienten zwei Glasröhrchen, die tubusartig in das Ag-Röhrchen paßten. Das engere, unten ausgezogen, nahm als Pipette die Flüssigkeit auf. Das weitere diente der Pipette zur Führung und durfte nicht bis zur Oberfläche der in das Ag-Röhrchen gefüllten Flüssigkeit reichen, damit nicht Flüssigkeit die Wandung des Ag-Röhrchens benetzte.

Nach dem Einfüllen wurde das Röhrchen in den Apparat gebracht, und eine halbe Stunde lang H_2 darübergeleitet. Vorausgehen eines solchen Blindversuches lieferte später konstantere Ergebnisse. Nachdem das Ag-Röhrchen wieder 20 Minuten an der Wage gehangen hatte, ergab eine zweite Wägung das Gewicht des gefüllten Röhrchens und somit die Menge der eingefüllten Flüssigkeit. Das erneute Einsetzen des Röhrchens in den Diffusionsapparat erfolgte bei jedem Versuch $2\frac{1}{2}$ Minuten nach der Wägung. Es verblieb je nach der Versuchsdauer für die Vorperiode 7 und 20 Minuten, für die Hauptperiode bis zu 180 Minuten im Apparat, wurde dann mit der Zange herausgenommen und mit einer Pinzette an die Wage gehängt. Die genaue Versuchsdauer stellte die Stoppuhr fest. Nun konnte das Röhrchen bei kleinen Füllungen (bis zu 2 cm Flüssigkeitshöhe) beim C_6H_6 frühestens nach 15 Minuten, beim CCl_4 frühestens nach 12 Minuten gewogen werden, da während dieser Zeit das Gewicht noch dauernd zunahm.

Dies rührt, wie besondere Versuche zeigten, nur vom Ersatz des H_2 im Röhrchen durch Luft. Man könnte vielleicht annehmen, daß auch Feuchtigkeit an der Gewichtszunahme teilhabe. Ersetzt man

jedoch den H_2 -Strom durch einen scharf getrockneten Luftstrom, so nimmt das Röhrgewicht höchstens um 0,4 mg ab, während beim selben Röhren der Austausch von H_2 gegen Luft eine nachweisbare Gewichtsabnahme von mindestens 6 mg ausmacht. Es dauerte eben etwa 15 Minuten, bis die Diffusionssäule C_6H_6 - bzw. CCl_4 -Dampf- H_2 durch die Säule C_6H_6 - bzw. CCl_4 -Dampf-Luft ersetzt war. Versuche, die Diffusionssäule C_6H_6 -Dampf- H_2 zu erhalten, was natürlich bei den Messungen sehr viel Zeit erspart hätte, blieben fruchtlos. Da das Lumen des Ag-Röhrchens keine Veränderung erfahren durfte, konnte kein Schliff verwendet werden. Ein etwa 2 cm langer Glasstopfen mit Glaskragen, aus einer Glasröhre hergestellt, die gerade in das Ag-Röhrchen hineinpaßte, konnte den H_2 an seinem Abwandern nur unbedeutend hindern. Da jedoch die Wartezeit bei Vor- und Hauptperioden immer gleich groß war, so fiel ein daher stammender Fehler weg.

Zu Beginn und am Ende jeder Hauptperiode wurde der Barometerstand abgelesen, dessen reduzierter Mittelwert in die Rechnung einging. Die inneren Höhen (H) der Ag-Röhrchen wurden ermittelt durch Markierung der Höhen auf genau passenden, unten zugespitzten Messingstäbchen, die dann mit dem Kathetometer auf 0,02 mm ausgemessen werden konnten. Die Radien bzw. Querschnitte der Verdampfungsröhrchen wurden aus den Höhen und zugehörigen Volumina (mehrmaliges Auswägen der mit H_2O gefüllten Röhrchen) berechnet.

C. Berechnung der Versuche

Es war die mittlere Höhe (h) der Flüssigkeit im Verdampfungsröhrchen:

$$h = \frac{g + g'}{2 \cdot q \cdot s}$$

g und g' Gewichte der Flüssigkeit vor und nach der Verdampfung,
 s spezifisches Gewicht der Flüssigkeit bei Thermostatentemperatur,
 q Querschnitt des Röhrchens.

Im Allgemeinfall diene die von Stefan(1c)-Winkelmann (2a) aufgestellte Formel

$$(I) \quad D = \frac{dx_{\text{corr}} \cdot (H - h) (273 + t)}{q \cdot 60 (t - t') \cdot 273 \cdot d [\ln P - \ln (P - p)]}$$

Für den Sonderfall vorheriger Sättigung des Spülgases mit dem Dampf der gekühlten Flüssigkeit verändert sich dies in

$$(II) \quad D = \frac{dx_{\text{corr}} \cdot (H - h) (273 + t)}{q \cdot 60 (t - t') \cdot 273 \cdot d [\ln (P - p') - \ln (P - p)]}$$

- dx in der jeweiligen Versuchszeit t verdampfte Menge beim Barometerstand P ,
 dx_{corr} verdampfte Menge nach Abzug der in der Vorversuchszeit t' verdampften Menge auf den Barometerstand 760 mm umgerechnet,
 $H - h$ mittlere Höhe des Diffusionsraumes,
 d 0°-Dichte des Flüssigkeitsdampfes,
 p Dampfdruck der Flüssigkeit bei Thermostatentemperatur,
 p' Dampfdruck der gekühlten Flüssigkeit (eventuell im ausgefrorenen Zustand, also festen Aggregatzustand) bei Sättigungstemperatur,
 τ Thermostatentemperatur.

Gleichung (I) sieht etwas anders aus, als die von Stefan (1c)-Winkelmann (2a). Sie besagt jedoch dasselbe. Das $\frac{h_1 + h_0}{2}$ bei Winkelmann ist die mittlere Höhe des Diffusionsraumes, also $(H - h)$; $h_1 - h_0$ aber ist die verdampfte Menge in Gramm, also gleich $\frac{dx_{\text{corr}}}{q \cdot s}$. Setzen wir diese beiden Ausdrücke in die Winkelmannsche Diffusionsgleichung (Sekunde als Zeiteinheit), so kürzt sich das s heraus, und wir erhalten die oben angegebene Gleichung.

Für die in der Rechnung vorkommenden Konstanten dienten folgende Zahlenwerte:

	$s_{23}^0 \text{ C}$ g/cm ³	d g/cm ³	p cm	p' cm
C ₆ H ₆	0,87575	0,003504	8,58	2,44
CCl ₄	1,5880	0,006920	10,32	3,29

Die s -, p - und p' -Werte wurden graphisch aus den von Young (5) und Déjardin (6) veröffentlichten Tabellen ermittelt; ausgenommen den p' -Wert von C₆H₆, den Ferche 1890 (7) gemessen hat. Die d -Werte wurden berechnet.

Für CCl₄ soll die Rechnung hier durchgeführt werden:

$$d_{\text{CCl}_4, 0^\circ \text{C}, 760 \text{ mm}} = \frac{\text{Molargewicht}}{\text{Avogadrozahl}} = \frac{153,84}{22\,412} = 0,006864.$$

Diese ideale Dichte ist nach D. Berthelot durch $(1 + ap)$ zu dividieren, um die Dichte zu erhalten, die der unvollkommenen Gasnatur des CCl₄-Dampfes entspricht. Hierin ist p der Dampfdruck des CCl₄ bei 23° C in Atmosphären, also $\frac{103,2 \text{ mm}}{760 \text{ mm}}$ und

$$a = \frac{9}{128} \frac{\vartheta_0}{\pi_0 T} \left[1 - 6 \left(\frac{\vartheta_0}{T} \right)^2 \right].$$

Setzt man in diese Gleichung für $T = 296^\circ$ und für ϑ_0 und π_0 die von Young 1910 gemessenen Werte ($\vartheta_0 = 556^\circ$ und $\pi_0 = 45$ Atm.) ein, so wird $ap = -0,008038$ oder $1 + ap = 0,99196$. Mithin ist

$$d = 0,00692.$$

Der d -Wert für C_6H_6 ist analog berechnet; hier ist $\vartheta_0 = 562^\circ$ und $\pi_0 = 49,5$ Atm.

D. Variationen der Meßmethode

1. Änderung der Röhrchenweite

Für die Messungen dienten verschieden weite Ag-Röhrchen¹⁾:

	Röhrchen I	Genauig- keit	Röhrchen II	Genauig- keit	Röhrchen III	Genauig- keit
H_{cm}	21,886		22,00		22,024	
$2r_{cm}$	0,804	$\pm 0,25\%$	0,554	$\pm 0,35\%$	0,275	$\pm 0,73\%$
q_{cm^2}	0,510	$\pm 0,5\%$	0,241	$\pm 0,7\%$	0,059	$\pm 1,5\%$

Die Messungen mit dem engsten Röhrchen III fanden später keine Berücksichtigung mehr, da die verdampfte Menge zu gering war, so daß kleine Abweichungen schon große prozentuale Fehler bedingten. Mit C_6H_6 und CCl_4 wurden bei Überleiten von reinem H_2 mit Röhrchen III zwar noch brauchbare Messungen gemacht, doch waren die Schwankungen hier bedeutend größer als bei den beiden anderen Ag-Röhrchen. Beim CCl_4 verdampften z. B. in 30 Minuten aus Röhrchen III nur 1,65 mg.

2. Änderung der Füllhöhe

Die Füllhöhen in den Ag-Röhrchen schwankten zwischen 0,03 und 16 cm, doch waren die bei sehr kleinen und großen Höhen gemessenen Werte nicht verwendbar. Ganz allgemein steigt bei den Röhrchen der Wert der Diffusionskonstante mit der Füllhöhe auf ein Maximum, das bei etwa 9 cm liegt, um bei noch größeren Flüssigkeitshöhen wieder zu fallen. Was im einzelnen das Steigen der Werte bedingt (Gasspiegelfehler?), kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Das spätere Fallen ist wahrscheinlich Folge ungenügender Wärmezufuhr. Die konstantesten Werte für die Diffusionskonstante ergaben

1) Die Röhrchen wurden von der Firma W. C. Heraeus, Hanau, hergestellt. Sie gewährleistete für die Durchmesser der Röhrchen eine Höchstschwankung von $\pm 0,002$ cm.

sich aus den Füllhöhen zwischen 0,3 und 1,2 cm, weshalb auch nur dieses Bereich bei den endgültigen Messungen Berücksichtigung fand.

3. Änderung der Stärke des Gasstroms

Der Elektrolysenapparat gestattete, den H_2 -Strom weit zu verändern. Bei guter Wasserkühlung konnte Belastung bis zu 20 Amp. erreicht werden, wenn man 2 der 4 U-Röhren parallel, die dann verbleibenden 3 Röhren hintereinander schaltete. Bei Hintereinanderschaltung aller 4 U-Röhren wuchs der innere Widerstand der mit bestleitender reinster KOH (28 Proz.; $s = 1,27 \text{ g/cm}^3$) gefüllten Röhren auf etwa 15–16 Ohm an, so daß wir da nur noch 14–15 Amp. erzielen konnten. Der stärksten Belastung entspricht ein H_2 -Strom von 25 Liter/Std.

Die meisten Messungen wurden bei einem mittleren H_2 -Strom von 11,3 Liter/Std. (Belastung 9 Amp.) ausgeführt, da hier sowohl schwächere als auch stärkere Ströme (6,0 und 22,6 Liter/Std.) auf den Wert der Diffusionskonstanten ohne Einfluß blieben. Wir können damit den Befund Wuppermanns bestätigen.

4. Änderung des Strömungsgases

Schon Stefan (1c) zeigt in einer Arbeit aus dem Jahr 1873, wie sich die Gleichung zur Berechnung der Diffusionskonstante verändern muß, wenn am offenen Ende des Verdampfungsröhrchens der Teildruck des Flüssigkeitsdampfes nicht 0 wäre, sondern p' . Solche Messungen aber sind unseres Wissens nicht gemacht worden. Zur Prüfung der Abhängigkeit der D -Werte vom Mischungsverhältnis (vgl. Anm. 4) sättigten wir bei einer tieferen Temperatur unser Spülgas mit Dampf der im Ag-Röhrchen verdampfenden Flüssigkeit, bevor wir es über letztere führten.

Es mußte die Sättigungstemperatur tiefer als die Thermostaten-temperatur ($23,0^\circ \text{C}$) und genau definiert sein. Daher wählten wir die Eistemperatur 0°C . In der schon früher (4) beschriebenen Mischungsbatterie wurde der H_2 bei 0°C mit C_6H_6 - bzw. CCl_4 -Dampf gesättigt, und das so gemischte Spülgas (genau wie bei anderen Versuchen das reine Spülgas) durch die Apparatur geführt. Bei 0°C war das C_6H_6 ausgefroren, so daß in die Rechnungen der Dampfdruck des festen C_6H_6 bei 0°C (2,44 cm) einging.

5. Änderung der Versuchszeit

Wichtig ist unter den variablen Faktoren die Versuchsdauer. Zu einer Messung waren immer zwei Versuche erforderlich: Vor- und Hauptperiode. Die Vorperiode dauerte bei den ersten Messungen 7 Min., die Hauptperiode meist 37, in selteneren Fällen erstreckte sie sich über 67 und 127 Min. Die aus diesen Messungen berechneten Zahlen für $\text{CCl}_4\text{--H}_2$ sind in den Tabellen 1—5 zusammengestellt.

Es ist:

P Barometerstand reduziert auf 0°C in Zentimeter,

t Versuchsdauer in Minuten,

dx in der Zeit t verdampfende Menge in Milligramm,

dx' in der Vorperiode (7 Min.) verdampfende Menge in Milligramm,

h mittlere Flüssigkeitshöhe in Ag-Röhrchen in Zentimeter,

D Diffusionskonstante cm^2/sec .

Diese Abkürzungen gelten auch für alle folgenden Tabellen.

Tabelle 1

Verdampfungsgeschwindigkeit von CCl_4 ; Überleiten von reinem H_2 ,
11,3 Liter/Std. Röhrchen I. Thermostatentemperatur $23,0^\circ \text{C}$.

Nr.	P	t	dx	dx'	h	D
1	75,37	37	16,8	3,6	0,082	0,331
2	75,41	37	16,8	3,6	0,103	0,331
3	75,47	37	16,6	3,3	0,269	0,331
4	75,48	37	16,4	3,3	0,314	0,326
5	73,86	37	17,35	3,5	0,464	0,327
6	74,06	37	17,35	3,6	0,495	0,326
7	75,67	37	16,8	3,35	0,584	0,332
8	75,66	37	16,9	3,4	0,605	0,333
9	75,03	37	17,25	3,5	0,679	0,332
10	75,04	37	17,3	3,5	0,705	0,333
11	75,38	37	17,4	3,6	0,930	0,333
12	75,35	37	17,55	3,5	1,158	0,335
13	75,48	37	17,6	3,5	1,190	0,337
14	75,19	37	18,15	3,6	1,480	0,340
15	75,17	37	18,25	3,7	1,508	0,339
16	76,38	37	18,25	3,75	1,978	0,341
17	75,69	37	20,55	3,8	4,003	0,347
18	75,71	37	20,55	3,8	4,033	0,347
19	75,80	37	20,7	3,8	4,072	0,350
20	75,62	37	28,4	5,15	8,785	0,352
21	75,60	37	28,3	5,1	8,836	0,350
22	75,68	37	36,2	6,3	11,835	0,348
23	75,73	37	36,4	6,3	11,88	0,349
24	75,59	37	60,7	10,4	16,025	0,341
25	75,63	37	61,1	10,4	16,115	0,339

Tabelle 2

Verdampfungsgeschwindigkeit von CCl_4 ; Überleiten von reinem H_2 ,
22,6 Liter/Std. Röhren I. Thermostatentemperatur $23,0^\circ \text{C}$.

Nr.	P	t	dx	dx'	h	D
1	75,29	67	30,8	3,6	0,048	0,341
2	75,60	37	16,9	3,6	0,143	0,334
3	75,45	37	17,1	3,6	0,297	0,336
4	75,07	37	17,15	3,65	0,369	0,331
5	74,25	37	17,7	3,8	0,522	0,331
6	74,38	37	17,65	3,8	0,544	0,331
7	75,08	37	17,5	3,7	0,769	0,332
8	75,36	37	17,8	3,8	0,958	0,337
9	75,30	37	17,7	3,7	0,984	0,336
10	75,13	37	18,6	4,0	1,536	0,339
11	75,19	37	18,6	3,9	1,568	0,342
12	75,95	37	18,9	4,1	1,974	0,344
13	75,84	37	18,9	4,0	2,031	0,344

Tabelle 3

Verdampfungsgeschwindigkeit von CCl_4 ; Überleiten von reinem H_2 ,
11,3 Liter/Std. Röhren II. Thermostatentemperatur $23,0^\circ \text{C}$.

Nr.	P	t	dx	dx'	h	D
1	74,70	37	7,95	1,7	0,015	0,327
2	74,70	67	14,55	1,7	0,049	0,336
3	74,69	37	8,1	1,7	0,084	0,334
4	74,73	67	14,55	1,7	0,120	0,335
5	74,81	37	8,1	1,7	0,155	0,334
6	74,81	37	8,0	1,6	0,176	0,334
7	74,34	67	14,9	1,6	0,332	0,340
8	74,37	37	8,2	1,6	0,362	0,337
9	74,06	37	8,3	1,55	0,507	0,340
10	74,01	37	8,4	1,6	0,741	0,338
11	74,03	67	15,3	1,6	0,776	0,340
12	74,03	37	8,3	1,6	0,807	0,332
13	74,56	67	15,05	1,65	0,946	0,335
14	74,57	37	8,4	1,7	0,977	0,334
15	74,56	37	8,4	1,65	1,00	0,336
16	74,65	37	8,45	1,65	1,18	0,337
17	74,65	37	8,4	1,65	1,20	0,334
18	74,77	37	8,4	1,65	1,23	0,335
19	75,06	37	8,4	1,7	1,35	0,333
20	75,07	37	8,5	1,7	1,41	0,337
21	74,30	37	8,8	1,8	1,982	0,330
22	74,32	67	16,2	1,8	2,02	0,339
23	74,39	37	8,75	1,8	2,057	0,327
24	74,41	37	8,75	1,8	2,081	0,327
25	74,16	37	9,85	1,9	3,916	0,337
26	74,28	37	9,95	1,9	3,973	0,342
27	73,83	37	13,6	2,5	8,742	0,342
28	73,87	37	13,5	2,45	8,785	0,340
29	72,92	37	17,4	3,1	11,702	0,334
30	72,99	37	17,4	3,15	11,757	0,335
31	72,94	37	28,6	5,1	15,864	0,327
32	72,91	37	28,9	5,2	15,954	0,325

Tabelle 4

Verdampfungsgeschwindigkeit von CCl_4 ; Überleiten von bei 0°C mit CCl_4 gesättigtem H_2 . 11,3 Liter/Std. Röhrrchen I. $\tau = 23,0^\circ \text{C}$

Nr.	P	t	dx	dx'	h	D
1	76,10	37	12,0	2,9	0,055	0,334
2	76,31	37	11,7	2,7	0,089	0,332
3	75,90	37	12,05	3,0	0,160	0,329
4	75,87	37	12,1	3,0	0,179	0,330
5	75,10	37	12,5	3,2	0,294	0,328
6	75,03	37	12,55	3,2	0,314	0,329
7	74,90	37	12,6	3,2	0,405	0,328
8	74,86	37	12,65	3,2	0,425	0,329
9	74,33	37	12,85	3,25	0,538	0,328
10	74,26	37	12,95	3,25	0,698	0,328
11	74,05	37	13,05	3,25	0,817	0,328
12	74,05	37	13,05	3,25	0,837	0,327
13	74,09	37	13,35	3,2	1,300	0,332
14	74,07	37	13,4	3,3	1,321	0,330
15	75,91	37	13,6	3,25	2,073	0,343
16	76,07	37	13,8	3,3	2,101	0,349
17	75,86	37	15,25	3,5	4,045	0,350
18	75,87	37	15,4	3,6	4,068	0,351
19	76,07	37	20,6	4,3	8,789	0,359
20	76,07	37	20,95	4,6	8,821	0,359
21	75,95	37	26,3	5,3	11,835	0,353
22	75,95	37	26,4	5,3	11,875	0,353
23	75,81	37	44,0	8,4	16,121	0,342
24	75,89	37	44,2	8,6	16,189	0,339

Parallel zu dieser Arbeit lief — wie schon erwähnt — eine zweite (4), bei der anfangs die gleichen Messungen $\text{C}_6\text{H}_6\text{—H}_2$ mit einer veränderten Apparatur ausgeführt wurden. Aber die mit den beiden verschiedenen Apparaten gemessenen Werte unterschieden sich, die von uns ermittelten Werte waren stets um etwa 3 Proz. kleiner. Weiter, während Wuppermann keine Abhängigkeit der Werte für die Diffusionskonstanten von der Verdampfungsdauer fand, wuchsen unsere D fast alle mit der Verdampfungszeit; es bestand also keine scharfe Proportionalität zwischen verdampfter Menge und Verdampfungsdauer. Offenbar sind diese Unterschiede durch die verschiedene Apparatur bedingt, denn auch das Auswechseln des C_6H_6 änderte die Ergebnisse nicht. Am nächsten lag die Erklärung durch verschiedene Wärmezufuhr der Ag-Röhrrchen — jetzt von oben, früher (4) von unten — doch dann hätte wohl immer noch die Proportionalität auftreten müssen. In drei weiteren

Tabelle 5

Verdampfungsgeschwindigkeit von CCl_4 ; Überleiten von bei 0°C mit CCl_4 gesättigtem H_2 . 11,3 Liter/Std. Röhrechen II. $\tau = 23,0^\circ \text{C}$

Nr.	P	t	dx	dx'	h	D
1	75,51	37	5,7	1,4	0,028	0,330
2	75,48	37	5,8	1,45	0,152	0,331
3	75,50	37	5,8	1,45	0,172	0,331
4	75,66	37	5,75	1,4	0,209	0,332
5	75,52	37	5,85	1,45	0,339	0,334
6	75,64	37	5,8	1,4	0,381	0,333
7	75,46	37	5,95	1,45	0,488	0,338
8	75,46	37	5,95	1,4	0,639	0,339
9	75,41	37	6,05	1,5	0,658	0,338
10	75,37	37	6,0	1,4	0,787	0,339
11	75,44	37	5,95	1,35	0,814	0,339
12	74,94	37	6,2	1,55	0,967	0,336
13	75,05	37	6,2	1,55	0,988	0,337
14	75,61	37	6,1	1,5	1,112	0,336
15	75,58	37	6,1	1,45	1,132	0,340
16	75,62	37	6,15	1,5	1,262	0,338
17	75,78	37	6,15	1,47	1,429	0,339
18	75,34	37	6,4	1,55	2,062	0,336
19	75,32	37	6,45	1,55	2,083	0,339
20	75,40	37	7,15	1,65	4,001	0,345
21	75,44	37	7,15	1,6	4,025	0,348
22	75,36	37	9,8	2,1	8,761	0,355
23	75,97	37	12,15	2,4	11,721	0,354
24	75,94	37	12,15	2,4	11,759	0,353
25	75,85	37	19,9	3,8	15,900	0,346
26	75,86	37	20,0	3,8	15,964	0,345

Punkten unterschieden sich beide Apparate wesentlich: Das Beigas trat bei uns etwa 225 mm vom offenen Ende des Ag-Röhrchens ein, während diese Entfernung beim anderen Apparat bedeutend kürzer war. Unsere Ag-Röhrchen trugen oben einen Metallkragen und waren 22 cm lang, die anderen, ohne Kragen, nur 20 cm; und dies letzte war maßgebend; denn während bei den 20 cm langen Röhrchen 7 Min. gerade ausreichten, um die in den Röhrchen enthaltene Luft durch H_2 zu ersetzen, genügte diese Zeit für die längeren Röhrchen nicht mehr. Die Vorperiode für die 22 cm langen Röhrchen war also mit 7 Min. zu kurz bemessen. Das beweist man so:

Man setzt das leere Verdampfungsröhrchen (I) in den Apparat und läßt H_2 darüberströmen und zwar einmal 7, dann 10, 12, 15, 20, 30 und schließlich 60 Min. lang. Danach wägt

man das an Gewicht dauernd zunehmende Röhrchen so oft als möglich, bis nach etwa 20 Min. das Gewicht konstant ist. Trägt man es gegen die Zeit graphisch auf, so liegen die Kurven alle untereinander, die vom längsten Versuch am tiefsten. Nur die 30 Min.-Kurve deckt sich annähernd mit der 60 Min.-Kurve; sie ist daher in der Zeichnung nur durch Punkte markiert. Der H_2 hatte also nach 30 Min. fast alle Luft aus dem Röhrchen verdrängt. Nun liegen jedoch die Verhältnisse bei den Messungen selbst etwas anders, wo das Röhrchen

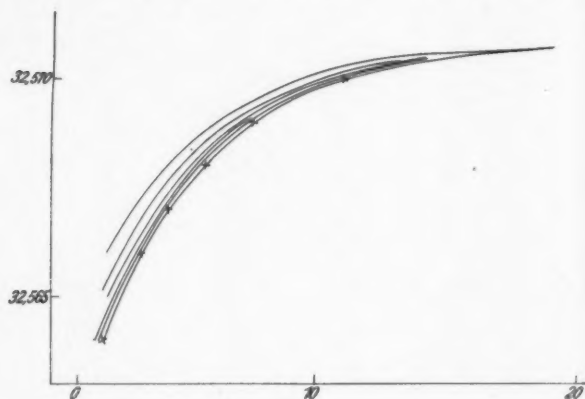


Fig. 2

immer etwas Flüssigkeit enthält. H_2 braucht also da keine 22 cm hohe Luftsäule zu ersetzen. Da die 20 Min.-Kurve sehr nahe an die 30- und 60 Min.-Kurve herankommt, so wird also die Dauer von 20 Min. für die Vorperioden bei 22 cm langen Röhrchen ausreichend sein.

Wir suchten auch auf einem anderen experimentellen Weg dies Ergebnis zu bestätigen, indem wir mit dem etwa mit C_6H_6 gefüllten Röhrchen I möglichst am selben Tag recht viele verschieden lange Verdampfungsgeschwindigkeitsmessungen ausführten. Wir variierten dabei die Zeit in den Grenzen 7—180 Min. (vgl. Tab. 6):

Nimmt man zum längsten Versuch von 180 Min. als Hauptperiode alle anderen Versuche als Vorperiode, dann zum 120 Min.-Versuch als Hauptperiode alle kürzeren als Vorperiode usw. und berechnet daraus die Diffusionskonstanten, so ergeben sich die Zahlen der Tab. 7. Auch mit CCl_4 wurden diese Versuche gemacht (Tabellen 8 und 9).

Tabelle 6

Verdampfungsgeschwindigkeit von C_6H_6 ; Überleiten von reinem H_2 ,
11,3 Liter/Std. Röhrechen I. Thermostatentemperatur $23,0^\circ C$

Nr.	t	P	h	dx
1	7	—	—	1,65
2	15	73,88	1,166	3,4
3	20	73,89	1,157	4,4
4	30	73,93	1,145	6,56
5	50	73,92	1,081	10,85
6	60	74,00	1,054	13,1
7	90	73,91	1,115	19,5
8	120	74,06	0,999	25,9
9	180	73,46	1,052	39,1

Tabelle 7

Haupt- und Vorperiode	D	Haupt- und Vorperiode	D	Haupt- und Vorperiode	D
180 + 7	0,355	120 + 7	0,359	90 + 7	0,356
180 + 15	0,355	120 + 15	0,358	90 + 15	0,355
180 + 20	0,356	120 + 20	0,359	90 + 20	0,357
180 + 30	0,356	120 + 30	0,359	90 + 30	0,357
180 + 50	0,356	120 + 50	0,359	90 + 50	0,358
180 + 60	0,355	120 + 60	0,357	90 + 60	0,353
180 + 90	0,357	120 + 90	0,357	—	—
180 + 120	0,361	—	—	—	—
—	—	—	—	60 + 7	0,360
—	—	50 + 7	0,355	60 + 15	0,359
30 + 7	0,353	50 + 15	0,353	60 + 20	0,362
30 + 15	0,348	50 + 20	0,357	60 + 30	0,363
30 + 20	0,357	50 + 30	0,356	60 + 50	0,374
—	—	—	—	—	—
20 + 7	0,349	20 + 15	0,330	15 + 7	0,361

Tabelle 8

Verdampfungsgeschwindigkeit von CCl_4 ; Überleiten von reinem H_2 ,
11,3 Liter/Std. Röhrechen I. Thermostatentemperatur $23,0^\circ C$

Nr.	t	P	h	dx
1	7	—	—	3,65
2	15	75,37	0,926	7,15
3	20	75,39	0,937	9,4
4	30	75,34	0,912	14,25
5	60	75,41	0,960	28,5
6	90	75,31	0,877	42,6
7	120	75,29	0,815	56,6

Tabelle 9

Haupt- und Vorperiode	D	Haupt- und Vorperiode	D	Haupt- und Vorperiode	D
120 + 7	0,340	90 + 7	0,339	60 + 7	0,339
120 + 15	0,341	90 + 15	0,342	60 + 15	0,343
120 + 20	0,342	90 + 20	0,343	60 + 20	0,345
120 + 30	0,341	90 + 30	0,342	60 + 30	0,343
120 + 60	0,339	90 + 60	0,340	—	—
120 + 90	0,338	—	—	—	—
—	—	—	—	30 + 7	0,333
—	—	20 + 7	0,320	30 + 15	0,342
15 + 7	0,316	20 + 15	0,325	30 + 20	0,350

Sicher sind manche Zahlen der Tabellen 7 und 9 sehr fehlerhaft, z. B. die mit sehr kurzer Verdampfungszeit. Fast alle Zahlenreihen jedoch mit Ausnahme von dreien beim C_6H_6 , bei denen die Abweichungen noch weit in die Fehlergrenze fallen, zeigen ein Maximum der D -Werte für die Versuche mit 20 Min. Vorperioden. Auch dies besagt, daß 20 Min. für die Vorperiode ausreichen. Wäre es nicht der Fall, so müßten längere Vorperioden größere D -Werte ergeben.

Nur das Vorhandensein von Luft im Verdampfungsröhrchen bedingt die geringere Verdampfungsmenge und damit die kleineren D -Werte. Es entspricht also sicher den Tatsachen, wenn man behauptet, daß nach einem 20 Min. langen Vorversuch die Luft im Ag-Röhrchen durch H_2 verdrängt worden ist.

E. Versuchsergebnisse

C_6H_6 und CCl_4 (E. Merck, Darmstadt „pro analysi“) gaben auch nochmals destilliert keine anderen Zahlen.

Da die D -Werte von der Versuchsdauer nicht abhängen, wurde sie bei den endgültigen Messungen nur ausnahmsweise geändert. Die Thermostatentemperatur ($23,0^\circ C$) und der H_2 -Strom (11,3 Liter/Std.) waren immer hinreichend konstant, so daß sie in Tabellen 10—17 nicht gesondert aufgeführt sind. Das dx'' in diesen Tabellen ist die in der Vorperiode von 20 Min. verdampfende Menge in Milligramm.

Der mittlere D -Wert der Tab. 10 ist

$$D_1 = 0,365.$$

Die Abweichung zwischen dem kleinsten Wert (2) und dem größten (7) beträgt 4,5 Proz. Die prozentuale Abweichung der D -Werte, die eine Änderung des dx um $\frac{1}{10}$ mg verursacht und für die Folge allgemein als Wägefehler bezeichnet wird, beträgt 1,2 Proz.

39
43
45
43
33
42
50

chaft,
doch
noch
e für
Min.
ngere

cher
eren
man
Luft

auch

ngen,
weise
 H_2 -
, so
sind.
von

en (7)
eine
emein

Berichtigung:

„Seite 177 Zeile 2 nach Tabelle 10 ist zu setzen ,abgeleitete Gleichung (8) und (9) statt ,abgeleitete Gl. (13).“

Reibu

Verda

Nr.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10

die i

(3)

diese

(4)

druck

Gas

VON

(11)

1 Pro

An

Tabelle 10

Verdampfungsgeschwindigkeit von C_6H_6 . Überleiten von reinem H_2 .
Röhrchen I

Nr.	P	t	dx	dx''	h	D
1	73,87	60	12,63	4,35	0,254	0,356
2	73,67	60	12,7	4,4	0,293	0,355
3	74,27	60	12,9	4,4	0,596	0,364
4	74,07	60	13,0	4,4	0,664	0,365
5	75,08	60	12,9	4,35	0,866	0,370
6	75,19	60	12,8	4,3	0,904	0,368
7	75,26	60	12,85	4,3	0,933	0,371
8	75,20	60	12,9	4,35	1,160	0,366
9	75,19	60	12,9	4,35	1,199	0,365
10	75,18	60	13,0	4,35	1,238	0,369

Für die Berechnung des Bezugsteildrucks \bar{p} benutzten wir die in der Parallelarbeit (4) abgeleitete Gl. (13).

$$(3) \quad \bar{p} = P - \frac{p}{\ln P - \ln (P - p)}.$$

1 Hat man nicht reines, sondern gesättigtes Spülgas, so geht diese Gleichung über in

$$(4) \quad \bar{p} = P - \frac{p - p'}{\ln (P - p') - \ln (P - p)}.$$

Nach Gl. (3) ($p = 85,8$ mm) berechnet sich der Bezugsteildruck \bar{p} zu

$$\bar{p} = 43,8.$$

Die Bezugskonzentration C_b für die Diffusion in reines Gas in Mol/cm³ ausgedrückt ist:

$$C_b = \frac{\bar{p}}{RT} = 2,37 \cdot 10^{-6}.$$

Die Größe des Mischungsverhältnisses für die Diffusion von Benzoldampf gegen reinen H_2 bei 23,0° C ist daher

$$\frac{C_b}{C} = \frac{\bar{p}}{P} = \frac{N_1}{N} = 0,0576.$$

Der mittlere D -Wert der Tab. 11 ist

$$D_2 = 0,363.$$

Die Abweichung zwischen dem kleinsten Wert (3) und dem größten (11) beträgt 2,9 Proz. Der Wägefehler für die 120 Min.-Versuche ist 1 Proz., der für die 60 Min.-Versuche 2,5 Proz.

Tabelle 11

Verdampfungsgeschwindigkeit von C_6H_6 . Überleiten von reinem H_2
Röhrchen II

Nr.	P	t	dx	dx''	h	D
1	74,16	120	11,8	2,0	0,304	0,360
2	74,16	120	11,8	f. 60 Min.	—	—
3	74,27	60	5,9	5,9	0,304	0,361
4	73,99	60	6,1	2,0	0,355	0,359
5	73,97	60	6,1	2,05	0,577	0,366
6	73,92	120	12,2	2,05	0,605	0,365
7	73,94	60	6,2	2,1	0,902	0,359
8	74,00	60	6,2	2,1	0,935	0,364
9	74,12	60	6,23	2,1	0,995	0,363
10	74,18	60	6,2	2,05	1,204	0,368
11	74,22	60	6,25	2,05	1,243	0,365
					1,283	0,369

Tabelle 12

Verdampfungsgeschwindigkeit von C_6H_6 . Überleiten von bei $0^\circ C$ mit
 C_6H_6 gesättigtem H_2 . Röhrchen I. $p = 55,5$ mm; $C_s = 3,01 \cdot 10^{-6}$

$$\frac{N_1}{N} = 0,073_1$$

Nr.	P	t	dx	dx''	h	D
1	74,27	60	9,5	3,45	0,304	0,361
2	74,27	60	9,5	3,45	0,326	0,361
3	74,25	60	9,55	3,45	0,355	0,363
4	73,89	60	9,7	3,45	0,584	0,364
5	73,89	60	9,7	3,45	0,605	0,364
6	73,87	60	9,7	3,45	0,635	0,363
7	73,37	60	9,8	3,5	0,877	0,357
8	73,34	60	9,85	3,5	0,899	0,359
9	73,27	60	9,85	3,5	0,928	0,358
10	73,21	60	10,0	3,55	1,186	0,358
11	73,23	60	10,0	3,55	1,209	0,358
12	73,23	60	10,0	3,55	1,239	0,358

Der mittlere D -Wert der Tab. 12 ist

$$D_s = 0,360.$$

Die Abweichung zwischen dem kleinsten Wert (7) und dem größten (4) beträgt 2,1 Proz., der Wägefehler 1,6 Proz.

Der mittlere D -Wert der Tab. 13 ist

$$D_4 = 0,363.$$

Die Abweichung zwischen dem kleinsten Wert (8) und dem größten (9) beträgt 2,8 Proz., der Wägefehler 3,4 Proz.

Tabelle 13

Verdampfungsgeschwindigkeit von C_6H_6 . Überleiten von bei $0^\circ C$ mit C_6H_6 gesättigtem H_2 . Röhren II

Nr.	P	t	dx	dx''	h	D
1	74,26	60	4,45	1,6	0,310	0,361
2	74,24	60	4,5	1,6	0,339	0,366
3	74,19	60	4,53	1,65	0,549	0,360
4	74,13	60	4,55	1,65	0,570	0,361
5	74,09	60	4,55	1,65	0,600	0,360
6	74,06	60	4,6	1,65	0,916	0,361
7	74,01	60	4,6	1,65	0,945	0,360
8	73,97	60	4,6	1,65	0,975	0,359
9	74,21	60	4,7	1,65	1,233	0,369
10	74,22	60	4,7	1,65	1,262	0,369
11	74,25	60	4,7	1,65	1,293	0,368

Vergleichen wir die mittleren D der Parallelarbeit (4) mit den hier angegebenen, so ergibt sich:

Röhren I; $C_6H_6-H_{2\text{rein}}$	$D_I = 0,365_s$	$D_1 = 0,364_s$	Abw. - 0,08%
Röhren II; $C_6H_6-H_{2\text{rein}}$	$D_{II} = 0,365_s$	$D_2 = 0,363_s$	Abw. - 0,6%
Röhren I; $C_6H_6-H_{2\text{gesätt}}$	$D_{IV} = 0,373_s$	$D_3 = 0,360_s$	Abw. - 3,5%
Röhren II; $C_6H_6-H_{2\text{gesätt}}$	$D_V = 0,368_s$	$D_4 = 0,363_s$	Abw. - 1,4%

Die mit Wuppermans Apparatur gemessenen Werte sind — wahrscheinlich infolge der verschiedenen Wärmezufuhr — alle etwas kleiner als die mit dem kombinierten Winkelmann-Wuppermanschen Apparat gemessenen, stimmen aber doch bis auf $D_{IV} - D_3$ innerhalb der Fehlergrenze überein: Die mit den beiden verschiedenen Apparaten gemessenen D -Werte sind gleich. D_{IV} ist etwas zu groß, D_3 etwas zu klein. Die D -Werte zeigen, wenn man von reinem H_2 zu gesättigtem H_2 übergeht, dem früheren (4) entgegengesetzten Gang. Nimmt man jedoch D_3 , das um 1,3 Proz., also nahezu in der Fehlergrenze kleiner als D_1 , aus, so unterscheiden sich die D -Werte bei reinem und gemischtem Spülgas nicht. Um diese Übereinstimmung augenscheinlicher zu machen, müssen die Messungen CCl_4-H_2 hinzugezogen werden. Die Ergebnisse stehen in den Tabellen 14—17.

Tabelle 14

Verdampfungsgeschwindigkeit von CCl_4 . Überleiten von reinem H_2 .Röhrchen I. $p = 52,9 \text{ mm}$; $C_0 = 2,86_s \cdot 10^{-6}$; $\frac{N_1}{N} = 0,0696$

Nr.	P	t	dx	dx''	h	D
1	74,79	60	27,4	9,05	0,256	0,337
2	74,78	60	27,4	9,05	0,301	0,336
3	74,76	60	27,45	9,05	0,335	0,336
4	75,54	60	27,65	9,2	0,586	0,340
5	75,57	60	27,65	9,1	0,621	0,342
6	75,51	60	28,1	9,4	0,816	0,341
7	75,50	60	28,1	9,4	0,875	0,340
8	75,51	60	28,1	9,3	0,910	0,341
9	75,57	60	28,45	9,45	0,128	0,342
10	75,69	60	28,4	9,4	0,202	0,342
11	75,75	60	28,55	9,45	0,210	0,344

Der mittlere D-Wert der Tab. 14 ist

$$D_s = 0,340.$$

Die Abweichung zwischen dem kleinsten Wert (2) und dem größten (11) beträgt 2,4 Proz., der Wägefehler 0,56 Proz.

Tabelle 15

Verdampfungsgeschwindigkeit von CCl_4 . Überleiten von reinem H_2 .

Röhrchen II

Nr.	P	t	dx	dx''	h	D
1	75,05	60	13,0	4,2	0,272	0,345
2	75,14	60	13,0	4,2	0,306	0,345
3	74,80	60	13,3	4,35	0,555	0,344
4	74,67	60	13,45	4,4	0,601	0,346
5	74,53	60	13,4	4,4	0,648	0,342
6	75,15	60	13,25	4,3	0,851	0,342
7	75,21	60	13,3	4,3	0,897	0,344
8	74,78	60	13,6	4,4	1,198	0,343
9	74,87	60	13,5	4,35	1,245	0,341
10	74,89	60	13,5	4,35	1,281	0,341

Der mittlere D-Wert der Tab. 15 ist

$$D_s = 0,343.$$

Die Abweichung zwischen dem kleinsten Wert (10) und dem größten (4) beträgt 1,5 Proz., der Wägefehler 1,1 Proz.

Tabelle 16

Verdampfungsgeschwindigkeit von CCl_4 . Überleiten von bei 0°C mit CCl_4 gesättigtem H_2 . Röhren I; $p = 68,7 \text{ mm}$; $C_b = 3,72 \cdot 10^{-6}$;

$$\frac{N_1}{N} = 0,0904$$

Nr.	P	t	dx	dx''	h	D
1	74,71	60	20,2	7,1	0,266	0,343
2	74,74	60	20,2	7,1	0,300	0,343
3	74,84	60	20,0	7,0	0,334	0,341
4	74,60	60	20,4	7,2	0,573	0,340
5	74,54	60	20,45	7,2	0,598	0,340
6	74,48	60	20,5	7,2	0,633	0,341
7	74,55	60	20,7	7,3	0,871	0,340
8	74,66	60	20,65	7,3	0,906	0,339
9	74,68	60	20,6	7,25	0,941	0,339
10	75,04	60	20,85	7,4	1,151	0,341
11	75,23	60	20,85	7,4	1,200	0,342
12	75,31	60	20,85	7,4	1,235	0,343

Der mittlere D-Wert der Tab. 16 ist

$$D_7 = 0,341.$$

Die Abweichung zwischen dem kleinsten Wert (9) und dem größten (1) beträgt 1,3 Proz., der Wägefehler 0,7 Proz.

Tabelle 17

Verdampfungsgeschwindigkeit von CCl_4 . Überleiten von bei 0°C mit CCl_4 gesättigtem H_2 . Röhren II

Nr.	P	t	dx	dx''	h	D
1	75,57	60	9,35	3,3	0,298	0,344
2	75,57	80	12,35	3,3	0,326	0,343
3	75,65	60	9,45	3,3	0,602	0,346
4	75,63	60	9,4	3,3	0,635	0,342
5	75,29	60	9,6	3,4	0,869	0,341
6	75,21	60	9,7	3,4	0,903	0,345
7	75,11	60	9,7	3,4	0,938	0,344
8	75,10	60	9,75	3,4	1,162	0,342
9	75,09	60	9,75	3,4	1,197	0,342
10	75,10	60	9,75	3,4	1,223	0,342

Der mittlere D-Wert der Tab. 17 ist

$$D_9 = 0,343.$$

Die Abweichung zwischen dem kleinsten Wert (5) und dem größten (3) beträgt 1,4 Proz., der Wägefehler 1,6 Proz.

Tab. 18 und 19 enthalten eine Zusammenstellung aller Versuchsergebnisse.

Tabelle 18

Mittlere C_6H_6 -Höhe im Ag- Röhrchen cm	D Röhrchen I $H_{2\text{rein}}-C_6H_6$	D Röhrchen II $H_{2\text{rein}}-C_6H_6$	D Röhrchen I $H_{2\text{gesätt}}-C_6H_6$	D Röhrchen II $H_{2\text{gesätt}}-C_6H_6$
0,3	0,356	0,360	0,361	0,364
0,6	0,365	0,365	0,364	0,360
0,9	0,370	0,362	0,358	0,360
1,2	0,366	0,367	0,358	0,369
Mittelwerte	0,365	0,363	0,360	0,363

Tabelle 19

Mittlere CCl_4 -Höhe im Ag- Röhrchen cm	D Röhrchen I $H_{2\text{rein}}-CCl_4$	D Röhrchen II $H_{2\text{rein}}-CCl_4$	D Röhrchen I $H_{2\text{gesätt}}-CCl_4$	D Röhrchen II $H_{2\text{gesätt}}-CCl_4$
0,3	0,336	0,345	0,343	0,344
0,6	0,341	0,344	0,340	0,344
0,9	0,341	0,343	0,339	0,343
1,2	0,343	0,341	0,342	0,342
Mittelwerte	0,340	0,343	0,341	0,343

Der Unterschied der Absolutwerte der Diffusionskonstanten liegt, wie die Tabellen 11—17 zeigen, im Bereich 1,3—2,9 Proz. Eine Ausnahme bildet nur Tab. 10, bei der der Unterschied 4,5 Proz. beträgt. Diese große Abweichung ist auf die Kleinheit der D -Werte bei der 0,3-cm Füllhöhe zurückzuführen, die bei Röhrchen I die äußerste Meßgrenze zu sein scheint, was sowohl beim C_6H_6 als auch beim CCl_4 bei den Versuchen mit reinem Spülgas klar in Erscheinung tritt.

Prüft man für C_6H_6 und CCl_4 die Beziehung:

$$\text{Diffusionskonstante} \cdot \sqrt{\text{Molargewicht}} = \text{konst.},$$

so findet man, wie Wuppermann schon betonte, keine Übereinstimmung.

$$D_{C_6H_6-H_2} \cdot \sqrt{M_{C_6H_6}} = 0,363 \cdot \sqrt{78,05} = 3,207$$

$$D_{CCl_4-H_2} \cdot \sqrt{M_{CCl_4}} = 0,342 \cdot \sqrt{153,84} = 4,242.$$

Für das Wandern verschiedener Spurgase im selben Hauptgas versagt also die Quadratwurzelbeziehung, die für gleiches Spurgas in verschiedenen Hauptgasen (4) vortrefflich genau galt.

F. Fehlerquellen

Die der Methode anhaftenden Fehler sind in der Abhandlung(4) eingehend besprochen. Es bleibt nur übrig, auf Fehler, die bei der hier benutzten Apparatur sich ändern oder neu in Erscheinung treten können, aufmerksam zu machen. Der Gasspiegelfehler, d. h. die Einbuchtung des Gasspiegels am oberen Röhrchenende, die die Diffusionshöhe ($H-h$) beim weiteren Röhrchen I um etwa 2 mm, beim engeren Röhrchen II um etwa 1 mm verkürzt, bedingt, daß die berechneten D -Werte zu groß werden. Da jedoch bei den hier vorliegenden Messungen die Diffusionshöhe nur in den Grenzen 20,7—21,6 cm variiert wurde, so macht dieser Fehler bei Röhrchen I nur 0,9—1 Proz., bei Röhrchen II nur 0,45—0,5 Proz. aus.

Ferner ist der Kragen des Verdampfungsröhrchens zu nennen, der vielleicht den Verdampfungsvorgang beeinflußt. Es kommt daran kaum zur Bildung erheblicher Wirbel, sonst müßten wohl bei stärkerem H_2 -Strom die D -Werte steigen.

Führt man die Wärme von unten zu, so kann Destillation an obere Wandteile statthaben, wenn der Thermostat den Verdampfungsmantel nicht hinreichend konstant temperiert. Reicht er aber aus, dann ist offenbar die kombinierte Winkelmann-Wuppermannsche Apparatur vorzuziehen, da sie bis zu 12 cm Füllhöhe konstante D liefert.

Die Tatsache, daß das offene Ende des Verdampfungsröhrchens sich bei dem hier benutzten Apparat nur 6 cm unter dem Wasserspiegel des Thermostaten befindet, könnte die Temperaturkonstanz etwas beeinträchtigt haben. Bei höheren und tieferen Temperaturen ist dieser Fehler durch eine entsprechende Vergrößerung des Cu-Mantels leicht auszuschalten.

III. Zusammenfassung

1. Es wurden mit dem nur unwesentlich veränderten Wuppermannschen Metalldiffusionsapparat die Diffusionskonstanten der Kombinationen $C_6H_6-H_2$ und CCl_4-H_2 gemessen.

2. Für gut gesicherte räumliche Konstanz der Meßtemperatur verdient jedenfalls die Winkelmann-Wuppermann-Anordnung, die M. Trautz und O. Ludwig benutzten, den

Vorzug; bei Gefahr einer Abkühlung von oben die hier benutzte von Wuppermann.

3. Als Mittelwerte mit zufälligem Fehler von etwa $\pm 0,5$ bis 1 Proz. und absoluter Unsicherheit im 2—3 fachen Betrag dieses Fehlers ergaben sich die Zahlen:

$$D_{C_6H_6-H_2} = 0,363 \text{ cm}^2/\text{sec}; \quad D_{CCl_4-H_2} = 0,342 \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

4. Der D -Wert für $C_6H_6-H_2$ stimmt mit dem D -Wert, der mit dem kombinierten Winkelmann-Wuppermannschen Apparat gemessen wurde, gut überein. Letzterer arbeitet genauer. Denn:

5. Beim Übergang von reinem zu gemischtem Spülgas blieben die D -Werte im benützten Bereich konstant; der mit der Winkelmann-Wuppermann-Anordnung nachweisbare Unterschied fällt hier in die Fehler.

6. Die Quadratwurzelregel stimmt für $C_6H_6-H_2$ und CCl_4-H_2 nicht, während sie für $C_6H_6-O_2$ und $C_6H_6-H_2$ vortrefflich zutrif. Sie stimmt also hier und vielleicht allgemein für das Hauptgas, versagt aber beim Vergleich der Spurgase.

Literatur

1. J. Stefan, Sitzungsberichte der Wiener Akademie, a) 63. (2). S. 63. 1871; b) 65. (2). S. 323. 1872; c) 68. (2). S. 385. 406. 1873.
2. A. Winkelmann, Ann. d. Phys. a) 22. S. 1. 152. 1884. Neue Folge. b) 23. S. 203. 1884. Neue Folge.
3. G. Wuppermann, Inaug.-Diss. Leipzig 1910.
4. M. Trautz u. O. Ludwig, Zur Kenntnis der Konzentrationsfunktion der Diffusionskonstante von Gasen. Ann. d. Phys. (5). 5. S. 887 bis 918. 1930.
5. S. Young, a) Journ. chem. Soc. 59. S. 911. 1891; b) 190. S. 2157. 1926; c) Dublin Proc. 12. S. 374. 1910.
6. G. Déjardin, Ann. phys. (9) 11. S. 253. 1919.
7. J. Ferche, Ann. d. Phys. 44. S. 265. 1891.

Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

(Eingegangen 10. Juli 1930)

Abschätzung spezifischer Wärmen von Gasen aus Dampfdruckkurven

Von M. Trautz und W. Badstübner

(30. Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität
Heidelberg)

1. Direkter Messung spezifischer Wärmen von Gasen ist durch ihre Kondensation eine untere, durch ihre oder der Gefäße begrenzte Haltbarkeit eine obere Temperaturgrenze gesetzt. Bei einzelnen (Fl_2 u. a.) fehlen Gefäße überhaupt. Der Meßbarkeitsbereich der anderen umfaßt bei den wenigen haltbaren wenigatomigen Gasen rund 1000° und geht mit Zunahme der Atomzahl wegen Abnahme der Haltbarkeit rasch unter 100° . Größe und Lage des Bereichs hängen systematisch von der Stoffnatur ab.

Extrapolation von derart systematisch einseitig ausgewählten Befunden aus geht nicht ohne weiteres an. Erweiterung unserer Kenntnis spezifischer Wärmen in ihr Nichtmeßbarkeitsgebiet hinein ist aber dringend nötig, weil wissenschaftlich wie technisch gerade die Eigenschaften der Stoffe in nicht haltbarem, d. h. reaktionsfähigem Zustand — nur mit diesen arbeiten wir — uns bekannt sein müssen. Eine streng befriedigende Methode dafür fehlt heute noch, wenn man die Bedenken gegen die eindeutige Verwendbarkeit der Explosionsmethoden berücksichtigt.

Immerhin kann man die bisher mangels besserer Verfahren geübten Extrapolationen dadurch sicherer machen, daß man die experimentelle Kenntnis der spezifischen Gaswärmen innerhalb des Haltbarkeitsgebiets, auch nach tieferen Temperaturen hin, erweitert und sich auch der *spezifischen Wärme vielatomiger Gase* zuwendet. Diesen Weg gingen wir in vor-

liegender Arbeit. Wir bedienen uns der altbekannten Clau-
sius'schen Gleichung

$$L = T \frac{dp}{dT} (V - v),$$

die u. W. anscheinend bisher noch nicht benützt worden ist, um das reiche Zahlenmaterial über Dampfdruckkurven zur Näherungsbestimmung spezifischer Wärmen fruchtbar zu machen. Man findet so C_p -Werte mit wenigen Prozent Fehler, sofern die Dampfdruckmessungen gut waren.

Umgekehrt liefert dies Verfahren ein recht zuverlässiges Kriterium über die Brauchbarkeit von Dampfdruckmessungen, von denen ein beträchtlicher Bruchteil in der Tat versagt hat.

Dabei sind viele neue Zahlen zusammengekommen, so daß sich, wie anfänglich erwartet, zwischen ihnen einfachere gesetzmäßige Beziehungen finden ließen. Damit können wir heute weitere, noch nicht gemessene Zahlen z. T. sehr gut genähert voraussagen.

2. Unser Rechnungsverfahren ermittelt aus $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2}$, für enge Intervalle integriert, eine Reihe von L -Werten, die gegen T aufgetragen dL/dT ablesen lassen. Es ist hier stets negativ.

Für meßbare, aber nicht zu hohe Dampfdrucke (wo also $p v = n R T$ sicher noch hinreichend gilt) ist dL/dT für gegebenen Stoff erfahrungsgemäß sehr nahe konstant. Thermodynamisch ist:

$$(1) \quad \frac{dL}{dT} = C_p - c_p = \frac{(C_p - C_v) + (C_v - c_v)}{R} \approx 10.$$

Die großen C beziehen sich auf den Dampf, die kleinen c aufs Kondensat. Daß die Konstanz von dL/dT zu erwarten war, zeigen die jetzt folgenden Erfahrungen. Denn $C_p - C_v = R$ ist konstant und nach F. A. Schulze¹⁾ und D. Tyrer²⁾ ist auch $c_p - c_v$ für übereinstimmende Zustände normaler nicht assoziierender Flüssigkeiten konstant $\approx 10 \pm 2$ cal. Übereinstimmend sind aber die in den Dampfdruckkurven vorliegenden

1) F. A. Schulze, Ztschr. f. phys. Chem. 88. S. 490. 1914; J. Elster u. H. Geitel-Festschrift, S. 105. 1915.

2) D. Tyrer, Ztschr. f. phys. Chem. 87. S. 169. 1914.

Zustände insoweit, als sie sich nahe beim Siedepunkt bei Atmosphärendruck halten, was doch meist der Fall war. Und auch vom Zahlwert $C_v - c_v$, den Tyrer bereits für einige Flüssigkeiten tabelliert hat, gilt ähnliches. Sein Mittel findet sich aus unseren Rechnungen zu $C_v - c_v = -1,75$ bis $-2,0$. Für $C_p - c_p$ ergibt sich also $-9,87 \pm 2$, während wir als Mittel aus 73 Werten $-9,72$ erhielten.

3. Damit kommt man genähert zu

$$(2) \quad C_v = c_p - 12 \text{ (oder } C_p = c_v + 10 \text{)}.$$

Genauer hat man

$$(3) \quad C_p = c_p + \frac{\Delta L}{\Delta T}.$$

Für $C_v > 20$ — tiefere Werte sind besser direkt zu messen — kann man auf diese Weise C_v um so genauer voraussagen, je größer sein Betrag. Diese Methode ergänzt also die direkte Messung spezifischer Wärmen aufs glücklichste, indem die letzteren bekanntlich für größere Molekeln immer unsicherer und schwieriger werden. Man könnte natürlich auch umgekehrt aus gemessenen C_v mit berechneten Molkohäsionen¹⁾ und den bekannten dL/dT Näherungswerte von Dampfdrucken ermitteln. Andererseits ergibt sich bei bekanntem C_v von Gasen die Möglichkeit, noch nicht gemessene c_p von Kondensaten zu bestimmen.

4. Mit diesen höchst einfachen Mitteln sind die folgenden Tabellen berechnet.

In diesen bedeutet κ , daß die betreffende Zahl sich in der κ -Tabelle des Landolt-Börnstein-Roth-Scheel oder der International Critical Tables findet; C_p oder C_v , daß sie aus der dortigen C_p - oder C_v -Tabelle entnommen ist. Gleichzeitige Kritik der dortigen Zahlen kommt wegen der nur mäßigen Genauigkeit der in vorliegender Arbeit berechneten C_v selten in Frage.

Es ist zu beachten, daß die C_v ber. und C_v beob. nur insoweit vergleichbar sind, als ihre Bezugs- ϑ (links und rechts) gleich sind.

$f \cdot \vartheta$ bedeutet: für ϑ , $b \cdot \vartheta$ bedeutet: bis ϑ .

Für Äthan scheint, auch unter Berücksichtigung der Ausnahmestellung der Anfangsglieder homologer Reihen, der Wert für dL/dT zu nieder zu sein. Kurvenglättung und Homo-

1) K. H. Meyer, Ztschr. f. angew. Chem. 41. S. 943. 1928.

Tabelle 1
Paraffine

	$\Delta L/\Delta T$	c_p	ϑ	C_v ber.	C_v beob.	ϑ
Methan CH_4 (1)	- 6,04	13,5	,551	5,47	5,25 (c_p)	,745
$T_k = 190,6$	$f \cdot \vartheta = ,504$ $b \cdot \vartheta = ,620$	—	—	—	6,09 (c_p) 6,58 (c_p)	1,013 1,562
Äthan C_2H_6 (2)	- 5,5	16	,626	—	8,47 (c_p)	,626
$T_k = 305,2$	$f \cdot \vartheta = ,452$ $b \cdot \vartheta = ,616$	(ber.)	—	—	—	—
Propan C_3H_8 (3)	- 10,8	25,39	,741	12,6	13 (κ)	,795
$T_k = 368,7$	$f \cdot \vartheta = ,412$ $b \cdot \vartheta = ,614$	—	—	—	15,3 (κ)	,785
n-Butan C_4H_{10} (4)	- 12,6	31,94	,641	17,3	—	—
$T_k = 426,3$	$f \cdot \vartheta = ,414$ $b \cdot \vartheta = ,632$	—	—	—	—	—
n-Pentan C_5H_{12} (5)	—	[38]	,623	[26]	27,5 (κ)	,764
$T_k = 470,3$	—	—	—	—	—	—
i-Pentan C_5H_{12} (6)	- 7,4	37,98	,610	28,6	30,39 (c_p)	,718
$T_k = 460,9$	$f \cdot \vartheta = ,560$ $b \cdot \vartheta = ,647$	—	—	—	—	—
n-Hexan C_6H_{14} (7)	- 10,8	45,4	,587	32,6	29,4 (κ)	,695
$T_k = 507,9$	$f \cdot \vartheta = ,508$ $b \cdot \vartheta = ,646$	—	—	—	—	—
n-Heptan C_7H_{16} (8)	- 10,8	51,87	,561	39,1	—	—
$T_k = 539,9$	$f \cdot \vartheta = ,515$ $b \cdot \vartheta = ,682$	—	—	—	—	—
n-Octan C_8H_{18} (9)	- 10,34	57,66	,524	45,3	—	—
$T_k = 569,3$	$f \cdot \vartheta = ,524$ $b \cdot \vartheta = ,699$	—	—	—	—	—
n-Nonan C_9H_{20} (10)	—	64,5	,505	[52]	—	—
$T_k \approx 590$	—	—	—	—	—	—
Decan $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ (Diiso- amyl) (11)	- 12,2	71,9	,479	57,7	—	—
$T_k \approx 604$	$f \cdot \vartheta = ,510$ $b \cdot \vartheta = ,659$	—	—	—	—	—

logenstufung¹⁾ machen etwa -9 wahrscheinlicher, womit sich für c_p statt 16 etwa 19,5 ergibt.

dL/dT für Butan ist wohl zu hoch (K.H.), mit dem passenden Werte -10,8 berechnet sich C_v zu 19,2.

1) Diese Begründung von Abänderungen wird künftig durch K. H. abgekürzt.

c_p für n-Pentan wurde mit dem gleichen Werte wie für i-Pentan eingesetzt, da für Isomere weitgehende Gleichheit der beiden Werte besteht. C_v wurde nach (2) daraus berechnet.

C_v von i-Pentan stimmt zwar mit dem nach der von Vogel¹⁾ angegebenen Formel berechneten Werte für ,610(=8°) genau überein, doch scheint dieser Wert, wenn man die Gleichheit von C_v -Werten bei Isomeren und den für diese homologe Reihe zu niederen Wert für dL/dT (K.H.) berücksichtigt, immer noch zu hoch zu sein.

Da eine Dampfdruckmessung für Nonan fehlt, wurde C_v nach (2) berechnet.

Wird an Stelle des sicher zu hohen dL/dT -Wertes (K.H.) bei Decan mit dem wahrscheinlicheren $-10,8$ gerechnet, so erhöht sich C_v auf 59,1.

Unter Berücksichtigung der obigen Ausführungen ergibt sich für C_v von Propan ab eine durchschnittliche Zunahme von $6,6/\text{CH}_2$. Es ist also $C_v = 12,6 + (n-3) 6,6$ (von Propan an aufwärts).

Unterscheidet man Valenz- und Deformationsschwingungen, zählt die Freiheitsgrade und arbeitet mit Bruchteilen von Freiheitsgraden, so kommt man auch theoretisch auf ähnliche Zahlen.

Tabelle 2
Alkohole

	dL/dT	c_p	ϑ	C_v ber.	C_v beob.	ϑ
Methylalkohol CH_3O (12)	$-8,2$	18,8	,571	8,6	10,5 (c_p)	,682
$T_k = 513,1$	$f \cdot \vartheta = ,581$ $b \cdot \vartheta = ,639$	—	—	—	—	—
Äthylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (13)	$-12,7$	27,53	,587	12,8	15,3 (ϖ)	,632
$T_k = 516,2$	$f \cdot \vartheta = ,568$ $b \cdot \vartheta = ,655$	—	—	—	15,3 (ϖ) 16,7 (c_p)	,703 ,703
n-Propylalkohol $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ (14)	$-8,75$	35,17	,555	24,5	—	—
$T_k = 536,8$	$f \cdot \vartheta = ,518$ $b \cdot \vartheta = ,667$	—	—	—	—	—
n-Butylalkohol $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ (15)	—	43,11	,541	[31]	—	—
$T_k = 560$	—	—	—	—	—	—

1) G. Vogel, Ztschr. f. phys. Chem. 73. S. 449. 1910.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	dL/dT	c_p	ϑ	C_v ber.	C_v beob.	ϑ
Amylalkohol $C_5H_{12}O$ (16)	- 10,4	49,7	,496	37,3	—	—
$T_k = 621,1$	$f \cdot \vartheta = ,480$ $b \cdot \vartheta = ,641$	—	—	—	—	—

Der C_v -Wert für Äthylalkohol ist wegen des etwas zu hohen dL/dT (K.H.) ungefähr mit 14—15 anzusetzen, der für Butylalkohol ist nach (2) berechnet.

Tabelle 3
Fettsäuren

	dL/dT	c_p	ϑ	C_v ber.	C_v beob.	ϑ
Ameisensäure CH_3O_2 (17)	- 6,5	24,5	,548	16,0	—	—
$T_k \approx 590$	$f \cdot \vartheta = ,357$ $b \cdot \vartheta = ,415$	—	—	—	—	—
Essigsäure $C_2H_4O_2$ (18)	- 6,83	31,3	,560	22,5	7,02 (c_p)	,676
$T_k = 594,7$	$f \cdot \vartheta = ,484$ $b \cdot \vartheta = ,653$	—	—	—	13,3 (∞)	,688
Propionsäure $C_3H_6O_2$ (19)	- 6,9	39,7	,563	30,8	—	—
$T_k = 609,1$	$f \cdot \vartheta = ,522$ $b \cdot \vartheta = ,670$	—	—	—	—	—
n-Buttersäure $C_4H_8O_2$ (20)	- 6,7	46,3	,531	37,6	—	—
$T_k = 627,8$	$f \cdot \vartheta = ,538$ $b \cdot \vartheta = ,635$	—	—	—	—	—
n-Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$ (21)	- 6,1	54,6	,526	46,5	—	—
$T_k = 652$	$f \cdot \vartheta = ,565$ $b \cdot \vartheta = ,687$	—	—	—	—	—

Daß dL/dT übereinstimmend in dieser homologen Reihe nur den niederen Wert von -6,6 im Durchschnitt aufweist, ist als Folge von Monomerisationswärmen zu deuten. Der gemessene C_v -Wert von Essigsäure (13,3) weicht stark von dem berechneten (22,7) ab, doch liegen bei der Meßtemperatur von ,688 (= 136°) schon etwa 75 Proz. monomerer Form vor¹⁾, so daß 13,3 hierzu gut paßt. Der andere Wert von 7,02 liegt derart weit darunter, daß ihm kaum eine Bedeutung zukommt.

1) M. Trautz u. W. Moschel, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 155. S. 17. 1926.

Tabelle 4
 Ameisensäureester

	$\Delta L / \Delta T$	c_p	ϑ	C_v ber.	C_v beob.	ϑ
Methylformiat						
$C_2H_4O_2$ (22)	- 8,0	31,0	,604	21,0	—	—
$T_k = 487,1$	$f \cdot \vartheta = ,530$ $b \cdot \vartheta = ,612$	—	—	—	—	—
Äthylformiat						
$C_3H_6O_2$ (23)	- 10,0	37,8	,601	25,8	16,6 (x)	,576
$T_k = 508,4$	$f \cdot \vartheta = ,508$ $b \cdot \vartheta = ,645$	—	—	—	—	—
n-Propylformiat						
$C_4H_8O_2$ (24)	- 10,2	41,6	,573	29,4	—	—
$T_k = 538$	$f \cdot \vartheta = ,517$ $b \cdot \vartheta = ,666$	—	—	—	—	—
Essigsäureester						
Methylacetat						
$C_3H_6O_2$ (25)	- 9,5	34,7	,568	23,2	14,3 (x)	,568
$T_k = 506,8$	$f \cdot \vartheta = ,529$ $b \cdot \vartheta = ,647$	—	—	—	—	—
Äthylacetat $C_4H_8O_2$ (26)						
$T_k = 523,2$	- 10,1 $f \cdot \vartheta = ,493$ $b \cdot \vartheta = ,646$	42,1	,560	30,0	30 (C_v)	,563
Propylacetat						
$C_5H_{10}O_2$ (27)	- 11,5	46,9	,534	33,4	—	—
$T_k = 549,3$	$f \cdot \vartheta = ,506$ $b \cdot \vartheta = ,688$	—	—	—	—	—
Propionsäureester						
Methylpropionat						
$C_4H_8O_2$ (28)	- 8,4	40,4	,552	30,0	—	—
$T_k = 530,5$	$f \cdot \vartheta = ,524$ $b \cdot \vartheta = ,656$	—	—	—	—	—
Äthylpropionat						
$C_5H_{10}O_2$ (29)	- 11,1	46,9	,537	33,8	—	—
$T_k = 546$	$f \cdot \vartheta = ,509$ $b \cdot \vartheta = ,674$	—	—	—	—	—
Buttersäureester						
Methyl-n-butytrat						
$C_5H_{10}O_2$ (30)	- 11,9	46,9	,529	33,0	—	—
$T_k = 554,4$	$f \cdot \vartheta = ,502$ $b \cdot \vartheta = ,664$	—	—	—	—	—
Methyl-i-butytrat						
$C_5H_{10}O_2$ (31)	- 10,96	46,9	,542	33,9	—	—
$T_k = 540,6$	$f \cdot \vartheta = ,496$ $b \cdot \vartheta = ,662$	—	—	—	—	—

Die Ameisensäureester sind den Fettsäuren von Essigsäure an isomer und müßten daher nach Analogie anderer Isomerer etwa gleiche C_p zeigen. Man erhält aber:

Essigsäure . . .	(560)	22,7	Methylformiat . .	(604)	21
Propionsäure . .	(563)	30,8	Äthylformiat . .	(601)	25,8
n-Buttersäure . .	(531)	37,6	n-Propylformiat .	(573)	29,4

Die Unterschiede können z. T. reell sein, werden sich aber sicher z. T. durch die Beteiligung der Monomerisationswärmen erklären. Der Wert 16,6 für Äthylformiat dürfte wohl falsch sein.

Mit den Essigsäureestern sind die Ameisensäureester von Äthylformiat an isomer.

Äthylformiat . .	(601)	25,8	Methylacetat . .	(568)	23,2
n-Propylformiat .	(573)	29,4	Äthylacetat . .	(560)	30,0
			Propylacetat . .	(534)	33,4

Unter Berücksichtigung, daß die reduzierten Temperaturen besonders bei Äthylformiat und Methylacetat nicht ganz gleich sind, ist die Übereinstimmung der C_p -Werte befriedigend.

Für HCOOC_4H_9 kann man mit bedeutender Sicherheit den Wert 33—34 voraussagen.

Die Propionsäureester sind mit den C_3H_7 -, C_4H_9 -Estern der Ameisensäure und mit den C_2H_5 -, C_3H_7 -Estern der Essigsäure, die der Buttersäure mit Äthylpropionat und Propylacetat isomer und müßten also gleiche C_p -Werte zeigen.

Ob der Unterschied der C_p -Werte von n- und i-Buttersäuremethylester reell ist, kann wegen der um diesen Betrag bestimmt unsicheren dL/dT nicht entschieden werden.

Beim Vergleich der folgenden Tabelle ergibt sich, daß praktisch bei den höheren Gliedern C_p -Gleichheit der Isomeren innerhalb der Fehler von etwa 2 Proz. besteht.

Ester der	HCOOH	CH_3COOH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$	25,8	23,2	—	—
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$	29,4	30,0	30,0	—
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2$	—	33,4	33,8	33,0—33,9

Die C_p -Werte der Methylester der Ameisensäure und Essigsäure liegen über denen der freien Säuren, bei Propionsäure sind die Werte etwa gleich, während bei Buttersäure die freie Säure den höheren Wert zeigt. Leider liegt nicht mehr Material

vor, um die Frage zu entscheiden, doch ist es nach den Zahlen von Benzoesäure und ihrem Methylester (vgl. Tab. 12) vielleicht möglich, daß die höher molekularen Säuren allgemein größere C_p -Werte als ihre Methylester aufweisen.

Tabelle 5

	$\Delta L / \Delta T$	c_p	ϑ	C_v ber.	C_v beob.	ϑ
Äthyläther $C_4H_{10}O$ (32)	- 11,0	42,7	,614	29,7	30,97 (c_p)	,660
$T_k = 466,7$	$f \cdot \vartheta = ,489$ $b \cdot \vartheta = ,628$	—	—	—	—	—

Äthyläther ist isomer mit Butylalkohol, für den nach Tab. 2 C_v zu etwa 31 bei ,541 berechnet wurde. Auch hier besteht praktisch Gleichheit von C_v .

Tabelle 6

	$\Delta L / \Delta T$	c_p	ϑ	C_v ber.	C_v beob.	ϑ
Äthylen C_2H_4 (33) . . .	- 7,28	15,94	,644	—	6,67 (c_p)	,644
$T_k = 282,6$	$f \cdot \vartheta = ,453$ $b \cdot \vartheta = ,581$	(ber.)	—	—	—	—

Tabelle 7

Cyclische Kohlenwasserstoffe

	$\Delta L / \Delta T$	c_p	ϑ	C_v ber.	C_v beob.	ϑ
Cyclohexan C_6H_{12} (34)	- 9,01	41,8	,530	30,8	26,81 (c_p)	,530
$T_k = 553,1$	$f \cdot \vartheta = ,503$ $b \cdot \vartheta = ,629$	—	—	—	32,81 (c_p)	,675
Benzol C_6H_6 (35) . . .	- 8,3	31,8	,522	21,5	19,81 (c_p)	,522
$T_k = 561,6$	$f \cdot \vartheta = ,513$ $b \cdot \vartheta = ,638$	—	—	—	20,0 (c_v)	,522
Toluol C_7H_8 (36) . . .	- 8,3	37,4	,527	27,1	—	—
$T_k = 593,8$	$f \cdot \vartheta = ,536$ $b \cdot \vartheta = ,620$	—	—	—	—	—
m-Xylol C_8H_{10} (37) . .	- 11,2	42,55	,487	29,4	—	—
$T_k = 622,1$	$f \cdot \vartheta = ,463$ $b \cdot \vartheta = ,560$	—	—	—	—	—
Naphthalin $C_{10}H_8$ (38)	- 10,3	52,5	,476	40,2	—	—
$T_k = 741,3$	$f \cdot \vartheta = ,591$ $b \cdot \vartheta = ,645$	—	—	—	—	—
Anthracen $C_{14}H_{10}$ (39)	- 9,75	90,6	,536	78,9	—	—
$T_k \approx 920$	$f \cdot \vartheta \approx ,585$ $b \cdot \vartheta \approx ,650$	—	—	—	—	—

Entsprechend dem Fehlen von 2H liegt C_v von Cyclohexan unter dem von Hexan, ebenso C_v von Benzol mit 6H weniger unter dem von Cyclohexan.

Infolge der Ungenauigkeit der Dampfdruckmessung scheint dL/dT bei Toluol zu niedrig zu sein, daher ist der wahrscheinliche C_v -Wert für Toluol etwa 24—25 anzusetzen.

Tabelle 8

Ketone

	dL/dT	c_p	ϑ	C_v ber.	C_v beob.	ϑ
Aceton C_3H_6O (40) . .	- 11,5	30,05	,576	16,6	18,11 (c_p)	,671
$T_k = 508,7$	$f.\vartheta = ,566$ $b.\vartheta = ,636$	—	—	—	—	—
Acetophenon C_8H_8O (41)	- 10,8	56,9	,548	44,1	—	—
$T_k \approx 695$	$f.\vartheta \approx ,558$ $b.\vartheta \approx ,674$	—	—	—	—	—
Benzophenon $C_{13}H_{10}O$ (42)	- 10,9	69,7	,347	56,8	—	—
$T_k \approx 850$	$f.\vartheta \approx ,633$ $b.\vartheta \approx ,674$	—	—	—	—	—

Tabelle 9

Halogenverbindungen

	dL/dT	c_p	ϑ	C_v ber.	C_v beob.	ϑ
Äthylchlorid C_2H_5Cl (43)	- 10,0	23,76	,599	11,8	13,74 (c_p)	,725
$T_k = 456,0$	$f.\vartheta = ,544$ $b.\vartheta = ,654$	—	—	—	—	—
Äthylbromid C_2H_5Br (44)	- 9,36	23,5	,571	12,1	10,5 (α)	,566
$T_k = 509,1$	$f.\vartheta = ,507$ $b.\vartheta = ,625$	—	—	—	—	—
Äthyljodid C_2H_5J (45)	- 7,8	26,0	,547	16,2	—	—
$T_k = 554,1$	$f.\vartheta = ,502$ $b.\vartheta = ,592$	—	—	—	—	—
Chlorbenzol C_6H_5Cl (46)	- 8,9	34,8	,464	23,9	—	—
$T_k = 632,3$	$f.\vartheta = ,456$ $b.\vartheta = ,630$	36,7	,527	25,8	—	—
Brombenzol C_6H_5Br (47)	- 10,3	38,45	,527	26,2	—	—
$T_k = 670,1$	$f.\vartheta = ,534$ $b.\vartheta = ,624$	—	—	—	—	—

Tabelle 9 (Fortsetzung)

	$\Delta L / \Delta T$	c_p	ϑ	C_p ber.	C_p beob.	ϑ
Chloroform CHCl_3 (48)	- 11,7	27,6	,547	13,9	15,21 (c_p)	,645
$T_k = 535,6$	$f \cdot \vartheta = ,463$ $b \cdot \vartheta = ,613$	—	—	—	—	—
Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 (49)	- 9,2	30,77	,545	19,6	19,51 (c_p)	,491
$T_k = 556,2$	$f \cdot \vartheta = ,482$ $b \cdot \vartheta = ,590$	—	—	—	18,31 (c_p)	,545

Bei Äthyljodid ist dL/dT zu nieder, C_p ist daher (K.H.) besser mit etwa 14 anzusetzen.

Die Differenz beim Übergang von Chlor- zum Bromderivat ist in der aliphatischen wie aromatischen Reihe nur gering und vom gleichen Betrag (0,3—0,4).

 Tabelle 10
Aromatische Basen

	$\Delta L / \Delta T$	c_p	ϑ	C_p ber.	C_p beob.	ϑ
Anilin $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (50) . . .	- 16,5	50,9	,534	32,4	—	—
$T_k = 698,7$	$f \cdot \vartheta = ,613$ $b \cdot \vartheta = ,648$	—	—	—	—	—
Monomethylanilin $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ (51)	- 12,8	54,9	,539	40,1	—	—
$T_k = 701,7$	$f \cdot \vartheta = ,546$ $b \cdot \vartheta = ,653$	—	—	—	—	—
Dimethylanilin $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ (52)	- 7,94	58,4	,550	48,5	—	—
$T_k = 687,5$	$f \cdot \vartheta = ,550$ $b \cdot \vartheta = ,666$	—	—	—	—	—
Diäthylanilin $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$ (53)	- 9,6	78,5	,522	66,9	—	—
$T_k \approx 715$	$f \cdot \vartheta \approx ,529$ $b \cdot \vartheta \approx ,669$	—	—	—	—	—
o-Toluidin $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ (54)	- 9,3	57,4	,521	46,1	—	—
$T_k \approx 705$	$f \cdot \vartheta \approx ,522$ $b \cdot \vartheta \approx ,636$	—	—	—	—	—
p-Toluidin $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ (55)	- 8,75	57,1	,521	46,4	—	—
$T_k \approx 704$	$f \cdot \vartheta \approx ,523$ $b \cdot \vartheta \approx ,665$	—	—	—	—	—
Chinolin $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ (56) .	- 10,2	45,43	,363	33,2	—	—
$T_k \approx 780$	$f \cdot \vartheta \approx ,510$ $b \cdot \vartheta \approx ,645$	—	—	—	—	—

Die Übereinstimmung der C_v -Werte für o- und p-Toluidin ist gut; es fällt auf, daß sich gegen den C_v -Wert des isomeren Monomethylanilins eine Differenz von 6 ergibt.

Tabelle 11

Phenole

	$\Delta L / \Delta T$	c_p	ϑ	C_v ber.	C_v beob.	ϑ
m-Kresol C_7H_8O (57) .	- 8,3	59,8	,542	49,5	—	—
$T_k = 705,1$	$f \cdot \vartheta \approx ,579$ $b \cdot \vartheta \approx ,650$	—	—	—	—	—

Tabelle 12

	$\Delta L / \Delta T$	c_p	ϑ	C_v ber.	C_v beob.	ϑ
Benzaldehyd C_7H_6O (58)	- 14,3	47,2	,565	30,9	—	—
$T_k \approx 660$	$f \cdot \vartheta \approx ,558$ $b \cdot \vartheta \approx ,664$	—	—	—	—	—
Benzoessäure $C_7H_6O_2$ (59)	- 12,9	63,2	,534	48,3	—	—
$T_k \approx 740$	$f \cdot \vartheta \approx ,606$ $b \cdot \vartheta \approx ,700$	—	—	—	—	—
Methylbenzoat $C_8H_8O_2$ (60)	- 10,9	59,6	,541	46,7	—	—
$T_k \approx 690$	$f \cdot \vartheta \approx ,533$ $b \cdot \vartheta \approx ,635$	—	—	—	—	—
Benzonitril C_7H_5N (61)	- 9,1	45,4	,539	34,3	—	—
$T_k = 699,3$	$f \cdot \vartheta \approx ,555$ $b \cdot \vartheta \approx ,655$	—	—	—	—	—
Benzylalkohol C_8H_8O (62)	- 13,2	60,3	,541	45,1	—	—
$T_k \approx 710$	$f \cdot \vartheta \approx ,547$ $b \cdot \vartheta \approx ,645$	—	—	—	—	—
Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ (63)	- 9,7	48,5	,538	36,8	—	—
$T_k \approx 730$	$f \cdot \vartheta \approx ,532$ $b \cdot \vartheta \approx ,641$	—	—	—	—	—

Da dL/dT für Benzaldehyd, Benzoessäure und Benzylalkohol unsicher, wahrscheinlich zu hoch ist, liegen die C_v -Werte (K) für Benzaldehyd zwischen 31 und 35, für Benzoessäure zwischen 48 und 50, für Benzylalkohol zwischen 45 und 48.

Methylbenzoat weist einen kleineren C_v -Wert auf als Benzoesäure (vgl. Ausführungen zu Tab. 4).

Tabelle 13
Anorganische Halogenide

	$\Delta L / \Delta T$	c_p	ϑ	C_v ber.	C_v beob.	ϑ
Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 (49)	- 9,2	30,77	,545	19,6	19,5 (c_p)	,491
$T_k = 556,2$	$f \cdot \vartheta = ,482$ $b \cdot \vartheta = ,590$	—	—	—	18,3 (c_p)	,545
Siliziumtetrachlorid SiCl_4 (64)	- 9,9	32,4	,592	20,5	20,5 (c_p)	,865
$T_k = 503,1$	$f \cdot \vartheta = ,483$ $b \cdot \vartheta = ,642$	—	—	—	—	—
Zinntetrachlorid SnCl_4 (65)	- 9,6	38,45	,556	26,9	22,5 (c_p)	,818
$T_k = 591,8$	$f \cdot \vartheta = ,453$ $b \cdot \vartheta = ,639$	—	—	—	—	—
Phosphortrichlorid PCl_3 (66)	- 9,0	28,7	,586	17,7	16,6 (c_p)	,808
$T_k = 558,6$	$f \cdot \vartheta = ,498$ $b \cdot \vartheta = ,605$	—	—	—	—	—
Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 (67)	- 12,5	31,45	,567	17,0	13,5 (c_p)	,603
$T_k \approx 550$	$f \cdot \vartheta \approx ,544$ $b \cdot \vartheta \approx ,614$	—	—	—	—	—
Chlorschwefel S_2Cl_2 (68)	- 13,3	29,7	,451	14,4	—	—
$T_k \approx 655$	$f \cdot \vartheta \approx ,482$ $b \cdot \vartheta \approx ,559$	—	—	—	—	—

Für Sulfurylchlorid und Chlorschwefel ist dL/dT unsicher, so daß C_v daher (K) für ersteres zwischen (16) und (19), für letzteres zwischen (14) und (18) liegen wird.

Tabelle 14

	$\Delta L / \Delta T$	c_p	ϑ	C_v ber.	C_v beob.	ϑ
Schwefelkohlenstoff CS_2 (69)	- 9,0	18,4	,534	7,4	8,3 (π)	,530
$T_k = 549,1$	$f \cdot \vartheta = ,474$ $b \cdot \vartheta = ,534$	—	—	—	9,97 (c_p)	,528
		—	—	—	10,5 (π)	,553
		—	—	—	10 (π)	,561

Tabelle 15

	$\Delta L/\Delta T$	c_p	ϑ	C_v ber.	C_v beob.	ϑ
Schwefeldioxyd SO_2 (70)	- 10,2	20,05	,588	7,9	7,53 (c_p)	,679
$T_k = 430,3$	$f \cdot \vartheta = ,518$ $g \cdot \vartheta = ,600$	—	—	—	7,68 (c_p)	,681

Tabelle 16

	$\Delta L/\Delta T$	c_p	ϑ	C_v ber.	C_v beob.	ϑ
Chlorwasserstoff HCl (71)	- 5,0	14,44	,534	7,4	5,03 (c_p)	1,026
$T_k = 324,5$	$f \cdot \vartheta = ,524$ $b \cdot \vartheta = ,561$	—	—	—	—	—
Wasser H_2O (72) . . .	- 9,25	18,07	,577	6,8	6,33 (c_p)	,577
$T_k = 647,1$	$f \cdot \vartheta = ,430$ $b \cdot \vartheta = ,561$	—	—	—	6,58 (c_p)	,577
Ammoniak NH_3 (73) .	- 9,6	18,2	,592	6,6	6,24 (c_p)	,599
$T_k = 405,5$	$f \cdot \vartheta = ,501$ $b \cdot \vartheta = ,555$	—	—	—	—	—

Die C_p -Werte von SO_2 und besonders von HCl zeigen starke Abweichungen von den gemessenen, da bei diesen tiefen Temperaturen die Unvollkommenheit der Gase störend in Erscheinung tritt, und bei HCl dL/dT klein und daher ungenau ist. Übrigens stimmen auch die CS_2 -Werte nicht gut, was hier recht wohl an den beobachteten Werten liegen kann.

Tabelle 17

Halogene

	$\Delta L/\Delta T$	c_p	ϑ	C_v ber.	C_v beob.	ϑ
Brom Br_2 (74)	- 9,4	17,12	,553	5,7	6,88 (c_p)	,744
$T_k = 575,3$	$f \cdot \vartheta = ,492$ $b \cdot \vartheta = ,569$	—	—	—	—	—
Jod J_2 (75)	- 12	20,6	,554	—	6,65 (κ)	,554
$T_k = 826,1$	$f \cdot \vartheta = ,482$ $b \cdot \vartheta = ,542$	(ber.)	—	—	—	—

Die C_p -Werte der drei Halogene sind nur wenig voneinander verschieden. (C_p für Cl_2 bei ,583 = 5,80.¹⁾)

1) A. Eucken u. G. Hoffmann, Ztschr. f. phys. Chem., Abt. B. 5. S. 442. 1929.

Wie schon eingangs erwähnt, sind die in den vorstehenden Tabellen berechneten C_v -Werte mit einigen Prozent Fehler behaftet. Doch wenn man das oft erhebliche Auseinanderfallen wirklich gemessener Werte berücksichtigt, dürften die in dieser Arbeit berechneten Werte für viele Zwecke praktisch ausreichend genau sein.

Der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, sowie der I. G. Farbenindustrie danken wir für Unterstützung bei allen diesen Arbeiten.

Zusammenfassung

1. Durch Anwendung der Clausiusschen Gleichung auf gemessene Dampfdruckkurven wird der Temperaturkoeffizient der molekularen Verdampfungswärme ermittelt; für die betrachteten Fälle ergab er sich stets negativ.

2. Es wird die genäherte Beziehung $C_v = c_p - 12$ aufgestellt, die um so genauer zutrifft, je größer der Betrag von C_v ist.

3. Es wird gezeigt, daß man von diesen Beziehungen aus, also bei bloßer Kenntnis der Dampfdruckkurve und der leicht meßbaren Molwärme des Kondensats, zu Werten der Gas-Molwärme gelangt, die dabei um so brauchbarer auszufallen pflegen, je mehr Atome die Molekel des betreffenden Stoffs enthält. Damit ergänzt diese Methode, wenn auch nur mit Näherungswerten, doch auf das glücklichste die Meßmethoden der Gas-Molwärme, die umgekehrt auf wenigatomige Molekeln beschränkt sind.

4. So gelang es in vorliegender Arbeit, bei bekanntem c_p des Kondensats bzw. C_v des Gases, für 43 meist organische Substanzen das noch unbekannte C_v , für 3 Stoffe c_p zu bestimmen. An 30 weiteren Stoffen mit bekanntem C_v wird Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten festgestellt.

Literaturverzeichnis

Unter a) ist das Zitat für die verwendeten Dampfdrucke, unter b) das für die spezifische Wärme des Kondensats, unter c) das für die spezifische Wärme des Gases angegeben.

R. II = Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Bd. II. 1923.

R. Erg. = Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, 1. Ergänzungsband, 1927.

T. = International Critical Tables, Vol. III. 1928, Vol. V. 1929.

1) a) R. II. S. 1354, A. Stock, F. Henning, E. Kuss. b) R. Erg. S. 699. c) R. Erg. S. 696, R. II. S. 1275, W. Heuse. A. Eucken u. K. v. Lüde, Ztschr. f. phys. Chem. Abt. B. 5. S. 413. 1929.

2) a) T. III. S. 217. c) R. II. S. 1275.

3) a) R. II. S. 1355, G. A. Burrell u. J. W. Robertson. b) T. V. S. 108. c) R. II. S. 1280.

4) a) R. II. S. 1355, G. A. Burrell u. J. W. Robertson. b) T. V. S. 108.

5) c) T. V. S. 81.

6) a) T. III. S. 220. b) G. Vogel, Ztschr. f. phys. Chem. 73. S. 449. 1910. c) T. V. S. 81, G. Vogel.

7) a) R. II. S. 1356, G. L. Thomas u. S. Young. b) R. II. S. 1270, Ch. F. Mabery u. A. H. Goldstein. c) T. V. S. 81.

8) a) R. II. S. 1356, S. Young. b) R. Erg. S. 694.

9) a) R. II. S. 1356, S. Young. b) R. II. S. 1271, Ch. F. Mabery u. A. H. Goldstein.

10) b) R. II. S. 1271.

11) a) R. II. S. 1357. b) R. II. S. 1268, A. Bartoli u. E. Stracciati.

12) a) R. II. S. 1361, Dittmar u. Fawsitt. b) R. Erg. S. 694, C. Drucker u. H. Weisbach. c) T. V. S. 80.

13) a) T. III. S. 217. b) R. Erg. S. 692, W. Williams u. F. Daniels. c) T. V. S. 80, R. II. S. 1280, W. Jaeger.

14) a) R. II. S. 1363, W. Ramsay u. S. Young. b) T. V. S. 114.

15) b) R. Erg. S. 693, W. Williams u. F. Daniels.

16) a) R. II. S. 1364, Grassi. b) R. II. S. 1266, H. Kopp.

17) a) T. III. S. 215. b) R. II. S. 1266, R. Schiff.

18) a) R. II. S. 1365, W. Ramsay u. S. Young. b) R. II. S. 1269, M. Berthelot. c) R. II. S. 1280, T. V. S. 81.

19) a) R. II. S. 1365, G. C. Schmidt. b) R. II. S. 1271, A. Guillot.

20) a) R. II. S. 1366, G. C. Schmidt. b) R. Erg. S. 693.

21) a) T. III. S. 219. b) R. Schiff, Ztschr. f. phys. Chem. 1. S. 376. 1887.

22)–31) a) R. II. S. 1367, S. Young u. G. L. Thomas.

22) b) R. II. S. 1270.

23) b) R. II. S. 1266. c) R. II. S. 1280.

24) b) R. Schiff, Ztschr. f. phys. Chem. 1. S. 376. 1887.

25) b) T. V. S. 108. c) T. V. S. 80.

26) b) R. II. S. 1265. c) H. Scheuermann, Inaug.-Diss. Heidelberg, 1927.

- 27) b) T. V. S. 109.
- 28) b) T. V. S. 108.
- 29) b) T. V. S. 109.
- 30) b) T. V. S. 109.
- 31) b) Dem Wert von Methyl-n-butyrat gleichgesetzt.
- 32) a) R. Erg. S. 732/33. b) R. Erg. S. 692. c) T. V. S. 81, A. Leduc.
- 33) a) R. II. S. 1357, A. Stock, F. Henning, E. Kuss. c) R. II. S. 1275, W. Heuse.
- 34) a) R. II. S. 1369, S. Young u. E. C. Fortey. b) R. II. S. 1269, G. Déjardin.
- 35) a) R. II. S. 1370, S. Young. b) R. Erg. S. 692, W. Williams u. F. Daniels. c) R. II. S. 1275, G. Déjardin, H. Scheuermann, Inaug.-Diss. Heidelberg, 1927.
- 36) a) T. III. S. 223. b) R. Erg. S. 695.
- 37) a) R. Erg. S. 738, B. Woringer. b) R. Erg. S. 696.
- 38) a) R. II. S. 1371, J. M. Crafts. b) R. Erg. S. 694.
- 39) a) R. Erg. S. 739, O. A. Nelson u. C. E. Sensemann; F. S. Mortimer u. R. V. Murphy. b) R. II. S. 1267.
- 40) a) T. III. S. 218. b) R. Erg. S. 692. c) R. II. S. 1275, E. Wiedemann.
- 41) a) R. II. S. 1375, G. Kahlbaum. b) R. II. S. 1265.
- 42) a) R. II. S. 1375. b) R. II. S. 1267.
- 43) a) R. II. S. 1359, H. V. Regnault. b) T. V. S. 107, C. E. Jenkin u. Shorthose. c) T. V. S. 81, C. E. Jenkin u. Shorthose.
- 44) R. II. S. 1359, H. V. Regnault. b) R. II. S. 1266, H. V. Regnault. c) T. V. S. 80.
- 45) a) R. II. S. 1359, H. V. Regnault. b) R. II. S. 1266.
- 46) a) R. II. S. 1373, S. Young. b) R. Erg. S. 693.
- 47) a) R. II. S. 1373, S. Young. b) R. Erg. S. 693.
- 48) a) T. III. S. 215. b) R. Erg. S. 693. c) R. II. S. 1275, E. Wiedemann.
- 49) a) R. II. S. 1361, S. Young. b) T. V. S. 107, W. Williams u. F. Daniels. c) R. II. S. 1275.
- 50) a) R. II. S. 1376, W. Ramsay u. S. Young. b) T. V. S. 115.
- 51) a) R. Erg. S. 741. b) R. II. S. 1270.
- 52) a) Vgl. 51. b) R. II. S. 1269, W. Luginin.
- 53) a) Vgl. 51. b) R. Schiff, Ztschr. f. phys. Chem. 1. S. 376. 1887.
- 54) a) T. III. S. 223. b) R. II. S. 1272, A. Schlamp.
- 55) a) T. III. S. 223. b) R. II. S. 1272, A. Schlamp.
- 56) a) R. II. S. 1378. b) T. V. S. 112.
- 57) a) T. III. S. 223. b) R. II. S. 1270.
- 58) a) T. III. S. 223. b) R. II. S. 1267.
- 59) a) T. III. S. 223. b) R. Erg. S. 692.
- 60) a) T. III. S. 224. b) R. Schiff, Ztschr. f. phys. Chem. 1. S. 376. 1887.
- 61) a) T. III. S. 222. b) R. II. S. 1267.
- 62) a) R. II. S. 1374. b) R. II. S. 1267.

- 63) a) R. II. S. 1376. b) R. II. S. 1271, A. Schulze.
 64) a) A. Stock, C. Somieski, R. Wintgen, Ber. chem. Ges. 50. S. 1754. 1917. b) R. II. S. 1256. b) R. II. S. 1275.
 65) a) S. Young, Journ. chem. Soc. 59. S. 911. 1891. b) R. II. S. 1256, H. V. Regnault. c) R. II. S. 1275.
 66) a) Gmelin-Kraut, Bd. 1. Abt. 3. S. 307. 1911. b) R. Erg. S. 690. c) R. II. S. 1275.
 67) a) M. Trautz, E. Baisch, A. v. Dechend, Ztschr. f. Elektrochem. 14. S. 272. 1908. b) T. V. S. 106. c) R. II. S. 1275.
 68) a) M. Trautz, Ztschr. f. Elektrochem. 35. S. 110. 1929. b) vgl. a).
 69) a) A. Stock, F. Henning, E. Kuss, Ber. chem. Ges. 54. S. 1119. 1921. b) R. Erg. S. 695. c) R. II. S. 1275, R. Thibaut, S. 1280, P. A. Müller, F. Beyme u. E. H. Stevens.
 70) a) Vgl. 69. b) T. V. S. 114. c) R. II. S. 1275, R. Thibaut. M. Trautz u. A. Zürn, Heraeus-Festschrift 1930.
 71) a) Vgl. 69. b) K. Clusius, Ztschr. f. phys. Chem. Abt. B. 3. S. 41. 1929. c) R. Erg. S. 698.
 72) a) R. II. S. 1317. b) T. V. S. 113. c) R. II. S. 1277, T. V. S. 82, J. R. Partington u. W. G. Shilling.
 73) a) Vgl. 69. b) R. Erg. S. 699. c) R. Erg. S. 697.
 74) a) T. III. S. 201. b) R. II. S. 1243. c) R. II. S. 1274, H. V. Regnault.
 75) a) R. Abegg, Bd. 4. Abt. 2. S. 355. 1913. c) R. II. S. 1279, E. H. Stevens.

Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, 21. Oktober 1930.

(Eingegangen 5. Dezember 1930)

§ 1.
§ 4.
grap
IV.

fach
nich

tran
meh
züg
inn

noc
die
der
lösv

bea
Ver

Ko

Der

Beiträge zur Theorie und Konstruktion des Kreismassenspektrographen

Von Herbert Murawkin¹⁾

(Mit 23 Figuren)

Inhalt: I. Einleitung. — II. Theorie des Kreisspektrographen: § 1. Prinzip; § 2. Horizontale Radienhäufigkeit; § 3. Vertikalstreue; § 4. Auflösung; § 5. Intensität der Linien. — III. Der Massenspektrograph: § 1. Übersicht und Kritik; § 2. Der neue Spektrograph. — IV. Zusammenfassung.

I. Einleitung

Bis jetzt hat man sich in der Isotopenforschung auf einfachen Stoffe mit wenigen Bestandteilen, unter erheblichem aber nicht immer einwandfreiem apparativen Aufwand beschränkt.

In den letzten Jahren gewinnt deshalb die Methode des transversalen Magnetfeldes — des Kreisspektrographen, von mehreren Forschern entwickelt a. a. O. wegen gewisser Vorzüge in bezug auf Einfachheit und Exaktheit der Messungen immer mehr an Boden.

Die theoretischen Grundlagen sind aber zum großen Teil noch nicht exakt behandelt und eindeutig geklärt, insbesondere die Frage der Berechtigung einer korrekturlosen Anwendung der idealisierten theoretischen Formeln, die Fragen der Auflösung und der Linienintensität.

Nachstehend sollen einige allgemeine Fragen der Theorie beantwortet werden, deren Kenntnis für die Beurteilung von Versuchsergebnissen und Konstruktionen wichtig ist.

Auf Grund dieser Gesichtspunkte sollen weiterhin die Konstruktionsprinzipien eines Kreisspektrographen entwickelt

¹⁾ H. Murawkin, Theoretischer Teil der Berliner Dissertation. Der experimentelle Teil wird demnächst veröffentlicht.

werden, der mit verhältnismäßig einfachen aber sauberen apparativen Hilfsmitteln eine schnelle, exakte Aufnahme von Massenspektrogrammen auch komplizierter Verbindungen mit mehreren Bestandteilen ermöglicht.

II. Theorie des Kreismassenspektrographen

§ 1. Prinzip

Die von einer Glühnode erzeugten positiven Ionen des zu untersuchenden Stoffes werden von einem elektrostatischen Felde beschleunigt und gelangen in ein System von drei auf der Peripherie eines Kreises im Abstände je 90° voneinander zentrierten Schlitzen. Die Ionen werden innerhalb des Schlitzsystems von einem transversalen homogenen Magnetfeld entsprechend ihren Massen abgelenkt.

Voraussetzung ist, daß die angelegte elektrische Spannung groß ist gegen die Austrittsarbeit der Ionen und daß die Fläche des ersten Schlitzes von dem Ionenstrahl ganz erfüllt ist. Man kann den Schlitz als die Emissionsquelle von Ionen einheitlicher Geschwindigkeit betrachten.

Weiterhin muß das Vakuum so hoch sein, daß keine gaskinetischen Zusammenstöße der Ionen mehr vorkommen.

Es bezeichnen m die Masse, e die Ladung und v die Geschwindigkeit eines Teilchens, weiterhin \mathfrak{H} die Stärke des homogenen Magnetfeldes, x die ursprüngliche Richtung der Bewegung, y die Richtung der Ablenkung und z Richtung von \mathfrak{H} .

Eine elektrische Ladung erfährt bei ihrer Bewegung in einem Magnetfeld im Vakuum ($\mu = 1$) durch die induzierte elektrische Feldstärke eine ponderomotorische Kraft:

$$(1) \quad \mathfrak{F} = -e \cdot [\mathfrak{H}, v] \text{ (im elektromagn. Maßsystem).}$$

Diese äußere Kraft muß sich nun nach dem Prinzip von d'Alembert mit dem Trägheitswiderstand am bewegten materiellen Punkt das Gleichgewicht halten, d. h. die Bewegungsgleichung wird:

$$(2) \quad -e [\mathfrak{H}, v] - m \ddot{r} = 0.$$

Unter Berücksichtigung von: $\mathfrak{H}_z = \mathfrak{H}$, $\mathfrak{H}_x = \mathfrak{H}_y = 0$, folgt für die Komponenten:

$$(2a) \quad m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} = -e \cdot \mathfrak{H} \cdot \frac{dy}{dt},$$

$$(2b) \quad m \cdot \frac{d^2 y}{dt^2} = e \cdot \mathfrak{H} \cdot \frac{dx}{dt},$$

multipliziert man (2a) mit dx/dt und (2b) mit dy/dt und addiert (2a) und (2b), so erhält man

$$(3) \quad \frac{d}{dt} \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 \right] = 0$$

oder

$$(4) \quad \frac{m v_x^2}{2} + \frac{m_y v^2}{2} = \text{const},$$

d. h. die lebendige Kraft der Bewegung bleibt erhalten oder $v = \text{const}$, danach dürfen wir setzen:

$$(5) \quad \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 = v^2.$$

Die Integration von (2a) nach dt ergibt:

$$(6) \quad m \cdot \frac{dx}{dt} = -e \cdot \mathfrak{H} \cdot y + \text{const},$$

für $y = 0$ ist $\frac{dx}{dt} = v$ daraus:

$$(7) \quad m \cdot \frac{dx}{dt} = -\mathfrak{H} \cdot e \cdot y + m v$$

und aus Gl. (2b) ebenso, da für $y = 0$ $\frac{dx}{dt} = v$

$$(8) \quad m \cdot \frac{dy}{dt} = \mathfrak{H} \cdot e \cdot x$$

setzt man dx/dt und dy/dt aus (7) und (8) in (5) ein, so ergibt sich die Bahnkurve zu:

$$(9) \quad x^2 + y^2 = 2y \frac{m \cdot v}{\mathfrak{H} \cdot e}$$

oder

$$(10) \quad x^2 + \left(y - \frac{m \cdot v}{\mathfrak{H} \cdot e} \right)^2 = \left(\frac{m \cdot v}{\mathfrak{H} \cdot e} \right)^2$$

als ein Kreis mit dem Radius

$$(11) \quad r = \frac{m \cdot v}{\mathfrak{H} \cdot e}.$$

Ist V die Spannung durch die das Ion im elektrostatischen Felde beschleunigt wurde, so wird die ursprünglich vorhandene

potentielle Energie $e \cdot V$ ganz in kinetische Energie verwandelt werden, d. h.

$$(11a) \quad e \cdot V = \frac{1}{2} m \cdot v^2.$$

Aus (11) und (11a) erhalten wir:

$$(12) \quad \Phi = \frac{1}{2} \sqrt{2 \cdot V \cdot \frac{m}{e}},$$

eine Beziehung zwischen Φ , V und der spezifischen Ladung. Daraus läßt m/e als Funktion von r , V oder Φ aufnehmen, wobei zwei dieser Variablen konstant gehalten werden müssen.

Bezeichnen wir mit A das Atomgewicht des betreffenden Ions, mit m_H die Masse eines Wasserstoffatoms, so erhalten wir, da

$$(13) \quad A = \frac{m}{m_H} = \frac{\frac{e}{m_H}}{\frac{e}{m}} \quad \text{oder} \quad \frac{m}{e} = \frac{A}{\frac{e}{m_H}}$$

$$\Phi = \frac{1}{r} \sqrt{2 \cdot V \cdot \frac{A}{\frac{e}{m_H}}},$$

wo r der Radius des Kreises ist, auf welchem die Schlitze liegen. Bei jedem entsprechenden Zustand des magnetischen und elektrischen Feldes werden Teilchen nur einer bestimmten Masse (im Idealfall) von dem Schlitzkreis herausgesiebt, da bei jeder Feldstärke schwerere Ionen — größere und leichtere — kleinere Kreisbahnen beschreiben.

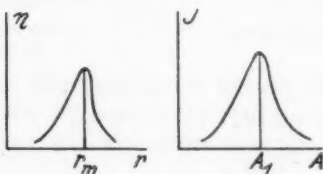


Fig. 1

Praktisch werden aber nicht nur Teilchen derselben Masse des dispergierenden Ionenbündels ausgesiebt, sondern ein kleines Massenintervall, was durch die endliche horizontale und vertikale Ausdehnung der Schlitze bedingt ist. Dieses Massenintervall entspricht ein Radienintervall. Die Verteilungskurve eines Intervalls $I = f(A)$, wo I die Intensität bedeutet, entspricht einer ähnlichen $\eta = f(r)$, wo η die geometrische Häufigkeit eines Radius bedeutet. Fig. 1.

D
und di
Optik
Faktor
sprech
richtig
der S

D
formal
auch
sich d
E

$r_n = c$
abwei
genaue

E
handl
sucht
wickel
werde

I
werde
zur v
vertik
gering
Felder

V
nehme

V
1. Sch
mit d
M
dinat
von I

19 A. 1

Diese Verteilungskurven, die der Auffangekäfig registriert und die eine Verbreiterung der Spektrallinie ähnlich wie in der Optik darstellen, unterscheiden sich nur um einen konstanten Faktor. Folglich müssen auch die Maxima einander entsprechen und die Atomgewichtsbestimmung nach (13) kann nur richtig sein, wenn r der durch die geometrische Anordnung der Schlitze bedingte häufigste Radius ist.

§ 2. Horizontale Häufigkeit der Radien

Da die Kenntnis des häufigsten Radius nicht nur für die formale Bestimmung von A , sondern wie in § 4 gezeigt wird auch für die Bestimmung der Auflösung notwendig ist, ergibt sich die Aufgabe den häufigsten Radius zu bestimmen.

Bei den folgenden Betrachtungen ist der Schlitzradius $r_m = \text{const}$ angenommen, da die Methode r zu variieren, eine abweichende theoretische Betrachtung verlangt und *viel ungenauer* ist wie in III. § 1 gezeigt wird.

Einige graphische sehr unvollständige Ansätze zur Behandlung des obigen Problems sind von C. Ramsauer versucht worden.¹⁾ Hier sollen diese Ansätze geprüft, weiter entwickelt, vervollständigt und nebst *neuen analytisch* behandelt werden.

Die Ionenstrahlen welche den ersten Schlitz passieren, werden allgemein in einer Richtung abgehen, die vom Lot zur vertikal angenommenen Schlitzebene abweicht und zwar vertikal und horizontal. Diese Richtungsstreuung ist durch geringe Inhomogenitäten des elektrostatischen und magnetischen Feldes bedingt, die sich eventuell noch überdecken.

Wir betrachten zuerst nur die horizontale Streuung und nehmen an, daß die vertikale nicht vorhanden ist.

Wir betrachten die Fig. 2 und bezeichnen die Breite des 1. Schlitzes AB mit d_1 , des 2. CD mit d_2 und des 3. EF mit d_3 .

Mit $r_m = OA'$ den mittleren Radius, mit $r_a = OC$ die Ordinate von C , $r_i = OD$ Ordinate von D , $\varphi_a = OB$ Abszisse von B , $\varphi_i = OA$ Abszisse von A .

1) C. Ramsauer, Sitzungsberichte der Heidelberger Ak. d. Wiss. 19A. 1914, Ann. d. Phys. 45. S. 961. 1914.

Die in den verschiedenen Figuren gezeichneten Häufigkeitsflächenreihen entsprechen verschiedenen Fällen, die durch die Verhältnisse der Schlitzes zu dem mittleren Radius bestimmt werden: $\frac{d_2}{r_m} = n$ und $\frac{d_1}{r_m} = n'$.

Der Grenzfall zwischen dem Fall der Fig. 5 und der Fig. 10 liegt vor, wenn die Funktion η_1 gerade bei r_m endet. Fig. 11, II.

Grenzbedingung. (A) $(x_s - \varrho_i)^2 + y^2 = r_m^2$

(15a) $y = \sqrt{r_m^2 - \varrho_i^2}$, (für $x = 0$).

(C) hat in diesem Fall für $x = 0$ dieselbe Ordinate, d. h.:

$$\sqrt{r_m^2 - \varrho_i^2} = r_a - r_m = \frac{d_2}{2}.$$

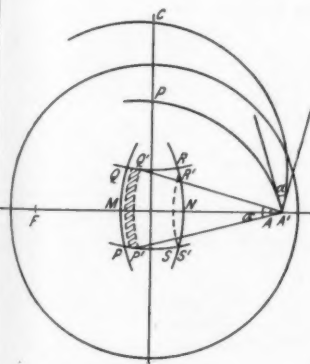


Fig. 3

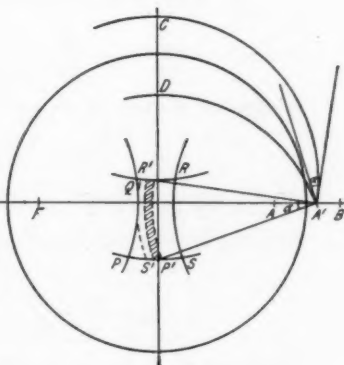


Fig. 4

Führt man n und n' ein, so ergibt sich aus der Gleichung $n'^2 - 4n' + n^2 = 0$.

(15b) $n'_0 = 2 - \sqrt{4 - n^2}$

als untere Grenze. Für $n = 1$ ist z. B. $n' = 0,268$.

Bevor wir die Fälle im einzelnen besprechen, sollen einige allgemein charakteristische Gesetzmäßigkeiten und Beziehungen an Hand der Figg. 3 und 4 abgeleitet werden. (V und XI der Fig. 5.)

Das Intervall V gilt von einem Radius ϱ'_i bis r_m in Fig. 3 die Fläche PQR S.

Die Absolutwerte der Koordinaten von $Q(x_{10}, y_{10})$ sind denen von R gleich, die von $P(x_{1u}, y_{1u})$, denen von S wegen der Symmetrie der Figur in bezug auf die Y -Achse.

Von einem Radius r_m'' , der sehr nahe an r_m liegt, bis ϱ_a , gilt das Intervall XI , das krumme Viereck $PQRS$ in Fig. 4. Hier sind wiederum die Koordinaten von $Q(x_{20}, y_{20})$ gleich denen von R , die von $P(x_{2u}, y_{2u})$ denen von S .

Wir bestimmen jetzt die Koordinaten von $PQRS$ in beiden Figuren unter Berücksichtigung der gegebenen Apparatekonstanten:

Koordinaten von $A(\varrho_i, 0)$, $B(\varrho_a, 0)$, $C(0, r_a)$, $D(0, r_i)$, $E(-\varrho_a, 0)$, $F(=\varphi_i, 0)$.

y_{10} ergibt sich aus dem Schnitt der Kreise

$$(C) \quad x^2 + (y - r_a)^2 = r^2,$$

$$(A) \quad x - \varphi_i)^2 + y^2 = r^2.$$

ziehen wir (C) von (A) ab, so erhalten wir:

$$x = \frac{2 r_a \cdot y - (r_a^2 - \varphi_i^2)}{2 \varphi_i}.$$

Und in (A) eingesetzt:

$$y^2 - r_a \cdot y + \frac{(r_a^2 + \varphi_i^2)^2 - 4 \varphi_i^2 r^2}{4(r_a^2 + \varphi_i^2)},$$

$$y_{10} = \frac{r_a}{2} - \sqrt{\frac{r_a^2}{4} - \frac{(r_a^2 + \varphi_i^2) - 4 \varphi_i^2 r^2}{4(r_a^2 + \varphi_i^2)}}.$$

Setzt man y_{10} in x ein, so erhält man x_{10} .

Die Koordinaten der übrigen Punkte ergeben sich genau so, nur sind die Mittelpunktskoordinaten der Kreise entsprechend zu ersetzen. Es ergibt sich für:

$$Q, R \quad (16) \quad |y_{10}| = \frac{r_a}{2} - \frac{\varphi_i}{2} \sqrt{\frac{4 r^2}{r_a^2 + \varphi_i^2} - 1},$$

$$(17) \quad |x_{10}| = -\frac{\varphi_i}{2} + \frac{r_a}{2} \sqrt{\frac{4 r^2}{r_a^2 + \varphi_i^2} - 1}.$$

$$P, S \quad (18) \quad |y_{1u}| = -\frac{r_i}{2} + \frac{\varphi_i}{2} \sqrt{\frac{4 r^2}{r_i^2 + \varphi_i^2} - 1},$$

$$(19) \quad |x_{1u}| = -\frac{\varphi_i}{2} + \frac{r_i}{2} \sqrt{\frac{4 r^2}{r_i^2 + \varphi_i^2} - 1}.$$

Daß r_m' sehr nahe an r_m liegt, erkennt man aus der rechten Seite der Grenzbedingung. Da n praktisch nie größer als 1 ist, so liegt auch der Wurzelwert in der Nähe von 1.

Z. B. ist für $r_m = 1,5$ cm, $d_2 = 0,2$ cm, $d_1 = 0,1$ cm¹⁾, $r_m'' = 1,503$ cm.

Für r_m' Fall VIII Fig. 5 gilt $|y_{10}| = |y_{20}|$

$$\frac{r_a}{2} - \frac{q_1}{2} \sqrt{\frac{4r^2}{r_a^2 + q_1^2} - 1} = \frac{r_a}{2} - \frac{q_a}{2} \sqrt{\frac{4r^2}{r_a^2 + q_a^2} - 1},$$

daraus

$$(25) \quad \begin{cases} r_m' = \sqrt{\frac{(r_a^2 + q_a^2)(r_a^2 + q_1^2)}{2 \cdot r_a}} \\ = r_m \sqrt{\frac{4 + 4n + 2n^2 + 0,5n^3 + 0,5n^3n + \frac{(n'^2 + n^2)^2}{16}}{4 + 4n + n^2}}, \end{cases}$$

es ist nun $r_m < r_m' < r_m''$ und da $r_m'' \approx r_m'$ muß es auch r_m' .

Betrachten wir in Figg. 3 und 4 den Schlitz $d_1 AB$, so muß bei Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der Emission über die ganze Schlitzfläche, von jedem Linienelement A' ein durch die Schlitzordnung begrenztes Strahlenbündel abgehen. Die Intensität I dieses Bündels wird in einem genügend kleinen Zeitintervall $\Delta \tau$ dem Öffnungswinkel α (Winkel zwischen den Randkreistangenten des Bündels in A') proportional sein. Ein Ansatz, der durchaus dem für eine elektromagnetische Strahlung entspricht.

Beschreiben wir Kreise um die Ränder des Linienelements A' mit dem Radius r , so wird in der Fläche $PQRS$, die den geometrischen Ort für die Mittelpunkte aller möglichen Kreise darstellt, ein Kreisstreifen herausgeschnitten, dessen Begrenzung ein Kreisbogen $b = r \cdot \alpha$ ist.

Ist I_a die Intensität in Abhängigkeit von α , so ist:

$$I_a = \text{const} \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \alpha \cdot d\alpha = \text{const} \int_{\frac{b}{r}}^{\frac{a_2}{r}} \frac{b}{r} \cdot dx \text{ oder da die Inten-}$$

sität der Häufigkeit des betreffenden Radius proportional ist, gilt auch $\eta_a = \text{const} \frac{b}{r}$ und diese Betrachtung gilt für alle Flächenstreifen auch dort, wo sie unvollständig ausgebildet sind,

1) Werte für die benutzte Apparatur.

wie z. B. bei $R'S'$. Integrieren wir nun, um die Gesamthäufigkeit des betreffenden r zu erhalten, über die Öffnungswinkel aller Linienelemente oder über den ganzen Schlitz:

$$(26) \quad \eta = \text{const} \int_{\varrho_i}^{\varrho_a} b \, d\varphi,$$

so ist das Resultat:

$$(26a) \quad = \text{const} \frac{\text{Fläche } PQRS^1)}{r}.$$

Dieses Resultat gilt ganz allgemein für jedes beliebige Radienintervall in den Figg. 5 und 10—14. Es gelten:

Satz 1. Die geometrische Häufigkeit eines Radius ist proportional der Fläche — dem geometrischen Ort seiner Bahnkreismittelpunkte dividiert durch diesen Radius.

Satz 2. Die Häufigkeitsfunktion setzt sich aus stetig in einander übergehenden Teilfunktionen zusammen, die durch die Form der Häufigkeitsfläche bedingt sind.

Wollen wir den häufigsten Radius bestimmen, so muß der zugehörige Funktionswert ein Maximum werden. Zu diesem Zwecke müssen alle Teilfunktionen untersucht werden.

Würden die Ionenstrahlen nur senkrecht den ersten Schlitz verlassen, so wäre die Häufigkeit proportional den Abschnitten der Kreise (A) und (F) für $r \leq r_m$ (Fig. 3) und der Kreise (B) und (E) für $r > r_m$ (Fig. 4) auf der X -Achse. η würde sich dann aus 2 Funktionen zusammensetzen unter Weglassung der belanglosen Proportionalitätskonstanten:

$$(27a) \quad \eta_1 = r - \varrho_i$$

und

$$(27b) \quad \eta_2 = \varrho_a - r.$$

Das sind zwei Geraden, die sich im Punkt $r = \frac{\varrho_a + \varrho_i}{2} = r_m$ schneiden. Da für r_m , η den Maximalwert hat, so ist hier r_m der häufigste Radius.

1) Da der konstante Faktor für die gesamte Funktion η derselbe ist, so kann man ihn als belanglos weglassen. Dies wird weiterhin gesehen.

Es liegt die Vermutung nahe, daß r_m auch in der zweiten Näherung bei Berücksichtigung der Streuung der häufigste Radius ist.

Der Beweis ist erbracht, wenn man nachweist, daß die Teilfunktionen für $r \geq r_m$ kleinere Werte ergeben als η für r_m .

Die Häufigkeitsflächen sind aus Dreiecken, Vierecken und Teilen von Kreisflächen zusammengesetzt. Es fragt sich, ob man sie absolut durch explizite Funktionen beschreiben kann.

Die Fl. V (Fig. 5) ergibt sich nach Fig. 6 z. B. zu

$$F_V = \text{Viereck } Q'Q'R'R - \text{Segment } QR + 2 \cdot \text{Halbsegment } QQ' + \text{Viereck } PP'S'S + \text{Segment } PS + 2 \cdot \text{Halbsegment } PQ',$$

daraus

$$(28) \quad \left\{ \begin{aligned} \eta_3 = \frac{F_V}{r} = r \left(\arcsin \frac{y_{10}}{r} + \arcsin \frac{x_{1u}}{r} + \arcsin \frac{y_{1u}}{r} \right. \\ \left. - \arcsin \frac{x_{10}}{r} \right) + \frac{x_{10} r_a - x_{1u} r_i - (y_{10} + y_{1u}) q_i}{r}. \end{aligned} \right.$$

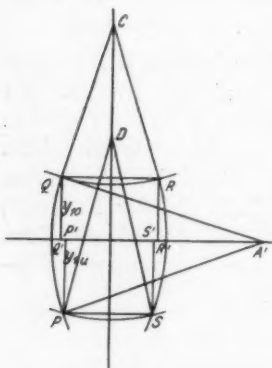


Fig. 6

Für die übrigen Flächen ergeben sich ebenfalls ähnliche komplizierte transzendente Funktionen, deren analytische Behandlung auf große Schwierigkeiten stößt.

Diese Funktionen lassen sich aber mit großer Annäherung bis mindestens 4 Promille durch algebraische Funktionen ersetzen.¹⁾

Fall A $n' > n_0'$ (Fig. 5)

Da die Funktionen η_3 und η_6 eine besondere Rolle spielen, sollen sie zuerst untersucht werden.

Voraussetzung für alle Unter-

suchungen (experimentell immer erfüllt): $n \leq 1$.

Funktion η_3 . Zeichn. V und Fig. 7. Gilt von q_i' (23a) bis r_m .

1) Für die bei unseren Untersuchungen benutzte Apparatur (vgl. experimenteller Teil) mit den Apparatekonstanten: $r_m = 1,5$ cm, $d_1 = 0,1$ cm, $d_2 = 0,2$ cm beträgt $\eta_3 = f(r_m)$ 0,01290, der angenäherte Wert dagegen 0,01295.

Da das krumme Viereck $PQRS$ von sehr flachen und kurzen Bogen begrenzt wird, wegen der relativen Schlitzes d_1 und d_3 , kann man die Bögen QR und PS durch die Tangentenabschnitte $Q'R'$ und $P'S'$ ersetzen; was oben von der Fläche abgezogen wird, wird unten dabei mit großer Annäherung wieder hinzuaddiert.

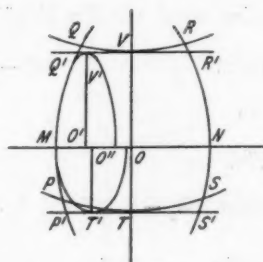


Fig. 7

Die Kreisbögen $\widehat{MQ'}$ und $\widehat{MP'}$, denen auf der rechten symmetrischen Hälfte der Figur die Bögen $\widehat{NR'}$ und $\widehat{NS'}$ entsprechen, nähern wir durch Ellipsenbögen an, für die die Kreisbögen Schmiegunskreise im Punkte M sind. Die Ellipsen sind um 90° gedreht, ihre großen Halbachsen sind durch die Tangenten $Q'R'$ und $P'S'$ begrenzt. Für den Radius des Schmiegunskreises gilt, wenn a und b die Halbachsen sind, $r = \frac{a^2}{b}$, gegeben sind $a = r_a - r$, $b = \frac{(r_a - r)^2}{r}$ oberhalb der X-Achse und $a = r - r_i$, $b = \frac{(r - r_i)^2}{r}$ unterhalb der X-Achse.

Es gilt für die Fläche

$$(29) \left\{ \begin{aligned} OMQ'V &= \frac{OMNR'}{2} = \frac{F_{12}}{2} = \text{Viereck } V'VOO' \\ &+ \frac{\text{Ellipsenfläche}}{4} = \left[(r - r_i) - \frac{(r_a - r)^2}{r} \right] (r_a - r) \\ &+ \frac{\pi}{4} \frac{(r_a - r)^3}{r} . \end{aligned} \right.$$

Für die Fläche

$$(29a) \left\{ \begin{aligned} OMP'T &= \frac{MP'SN}{2} = \frac{F_{12}}{2} = \text{Viereck } O''OOT'T' \\ &+ \frac{\text{Ellipsenfläche}}{4} = \left[(r - r_i) - \frac{(r - r_i)^2}{r} \right] (r - r_i) \\ &+ \frac{\pi}{4} \frac{(r - r_i)^3}{r} . \end{aligned} \right.$$

Lassen wir die 2 im Nenner als belanglos weg, so ergibt sich

$$(29b) \quad \left\{ \begin{aligned} \eta_3 &= \frac{F_3}{r} = \frac{F_{3o} + F_{3u}}{r} = d_2 \left[1 - 3 \left(1 - \frac{\pi}{4} \right) \right] \\ &+ \frac{3 \left(1 - \frac{\pi}{4} \right) (a^2 - r_i^2) - \varrho_i d_2}{r} - \frac{\left(1 - \frac{\pi}{4} \right) (r_a^3 - r_i^3)}{r^3} \end{aligned} \right.$$

oder wenn wir die Koeffizienten a, b, c bezeichnen

$$(29c) \quad \eta_3 = a + \frac{b_3}{r} - \frac{c}{r^3},$$

wo

$$(30) \quad a = 0,3562 \cdot d_2;$$

$$(30a) \quad b_3 = 0,2876 r_m d_2 + \frac{d_1 d_2}{2} = 3 \left(1 - \frac{\pi}{4} \right) (r_a^2 - r_i^2) - \varrho_i d_2;$$

$$(30b) \quad c = 0,6438 r_m^2 d_2 + 0,05365 d_2^3 = \left(1 - \frac{\pi}{4} \right) (r_a^3 - r_i^3).$$

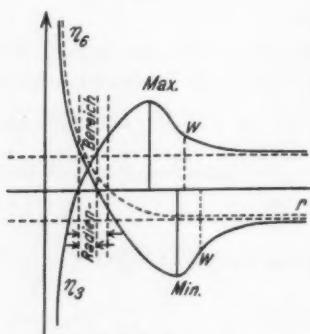


Fig. 8

Der Verlauf von η_3 ergibt sich am einfachsten aus der Betrachtung des Bildes der Funktion. (Fig. 8.)

Für $r = 0$ ist $\eta_3 = -\infty$,

" $r = r_{a3}$ " $\eta_3 = 0$,

" $r = \infty$ " $\eta_3 = a$.

Wir bezeichnen die Extrema:

Maximum — η_{\max} , r_{\max} ,

Minimum — η_{\min} , r_{\min} ,

Wendepunkt — η_w , r_w .

Aus der Betrachtung der ersten und zweiten Ableitung ergibt sich $\eta_{3\max}$ für $r_{3\max} = \frac{2c}{c_a}$; η_{3w} für $r_{3w} = \frac{3c}{b_3}$. Unter Berücksichtigung von $r_a - r_i = d_2$ ergibt sich

$$r_{3\max} = \frac{2 \left(1 - \frac{\pi}{4} \right) (r_a^2 + r_a r_i + r_i^2)}{3 \left(1 - \frac{\pi}{4} \right) (r_a + r_i) - \varrho_i}.$$

Ziehen wir vom Nenner statt ϱ_i , $3 \left(1 - \frac{\pi}{4} \right) r_i$ ab, was einer

ungünstigen Verkleinerung von r entspricht¹⁾, da r gegen r_m rückt, so ist:

$$r_{3\max} > \frac{2}{3} \frac{r_a^3 + r_a r_i + r_i^3}{r_a} = \frac{4}{3} r_m + \frac{2}{3} \frac{r_i^3}{r_a}, \text{ d. h. } r_{3\max} > r_m.$$

Weiterhin ist $r_{3w} > r_{3\max}$, da $\frac{3c}{b_3} > \frac{2c}{b_3}$.

Also steigt η_3 monoton und konvex in ihrem ganzen physikalischen Bereich $\varrho_i - r_m$. Der häufigste Radius r muß außerhalb η_3 liegen.

Funktion η_6 . Zeichn. X und Fig. 9. Gilt von r_m'' (24) bis ϱ_a .

Die Schmiegeungsellipsen liegen hier außerhalb der Fläche $Q'P'S'R'$. Die Beziehungen für die Halbachsen sind dieselben wie bei η_3 .

Es gilt für die Fläche

$$(31) \left\{ \begin{aligned} OV R' N &= \frac{Q' R' N M}{2} = \frac{F_{30}}{2} = \text{Viereck } V V' O' O \\ &- \frac{\text{Ellipsenfläche}}{4} = \left[(\varrho_a - r) + \frac{(r_a - r)^2}{r} \right] (r_a - r) \\ &- \frac{\pi}{4} \frac{(r_a - r)^3}{r}. \end{aligned} \right.$$

Es gilt für die Fläche

$$(31a) \left\{ \begin{aligned} OT S' N &= \frac{M P' S' N}{2} = \frac{F_{6u}}{2} = \text{Viereck } O O' T' T \\ &- \frac{\text{Ellipsenfläche}}{4} = \left[(\varrho_a - r) + \frac{(r - r_i)^2}{r} \right] (r - r_i) \\ &- \frac{\pi}{4} \frac{(r - r_i)^3}{r}. \end{aligned} \right.$$

$$(31b) \left\{ \begin{aligned} \eta_6 &= \frac{F_0}{r} = \frac{F_{30} + F_{6u}}{r} = -d_2 \left[1 - 3 \left(1 - \frac{\pi}{4} \right) \right] \\ &- \frac{3 \left(1 - \frac{\pi}{4} \right) (r_a^3 - r_i^3) - \varrho_a d_2}{r} + \frac{\left(1 - \frac{\pi}{4} \right) (r_a^3 - r_i^3)}{r^2}. \end{aligned} \right.$$

1) $\varrho_i \cong r_i$.

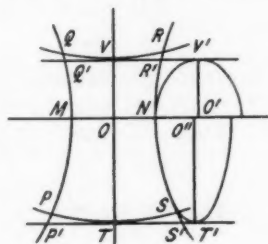


Fig. 9

$$(31c) \quad \eta_0 = -a \mp \frac{|b_0|}{r} + \frac{c}{r^2}.$$

a, c vgl. Gl. (30), (30b).

$$(32) \quad |b_0| = 0,2876 r_m d_2 - \frac{d_1 d_2}{2}.$$

Grenzbedingung $b_0 \leq 0$ für $n' \geq 0,5752$.

Verlauf der Funktion Fig. 8.

Für $r = 0$ ist $\eta_0 = \infty$, da $c > b_0$,

„ $r = r_{s6}$ „ $\eta_0 = 0$,

„ $r = \infty$ „ $\eta_0 = -a$.

$$\eta_{6\min} \text{ für } r_{6\min} = \pm \frac{2c}{|b_0|} = \frac{1,2876 r_m^2 + 0,1073 d_2^2}{0,2876 r_m - \frac{d_1}{2}};$$

$$\eta_{6w} \text{ für } r_{6w} = \pm \frac{3c}{|b_0|}, \quad r_{6w} > r_{6\min}, \quad r_{6\min} > r_{3\max}.$$

Für Fall 1. $b_0 > 0$ ist $r_{6\min} = \varrho_a$

$$= \frac{r_m^2 + 0,3562 d_1 r_m + 0,1073 d_2^2 + \frac{d_1^2}{4}}{0,2876 r_m - \frac{d_1}{2}};$$

$$\left(\varrho_a = r_m + \frac{d_1}{2} \right), \text{ d. h. } r_{6\min} > \varrho_a$$

oder daß η_6 im ganzen ihrem physikalischen Bereich monoton und konkav fällt; r_η liegt auch in diesem Bereich nicht.

Fall 2. $b_0 \leq 0$, dann hat die Kurve im physikalischen Bereich gar kein Minimum und fällt dauernd. Fig. 11 (gestrichelt).

Funktion η_1 . Zeichn. II.

Die Annäherung der Fläche von unten geschieht durch Parabelsegmente.¹⁾ Die Parabeln haben mit den Kreisbögen drei gemeinsame Punkte; den Scheitel auf der X-Achse und die beiden Sehnenenden. Die Genauigkeit der Approximation wächst rasch mit der Abnahme des Öffnungswinkels. Für $\alpha = 30^\circ$ bei $n \approx \frac{1}{4}$ schon 2,8 Promille.

1) Eine Parabel hat mit einem beliebigen Scheitelkreis außer dem Berührungspunkt nur einen Schnittpunkt. Das bedingt, daß der Parabelbogen auf der Strecke Scheitelpunkt-Schnittpunkt innerhalb der Kreisbogenfläche verläuft.

Der
Scheitel
Berücks

(33)

η_1

für jede

Fu

η_2

und η_{3w}

(34) η_2

(35)

Da $r_i \leq$
Setzen

folglich

η_1

sultat

außerha

Fu

Gi

ab r_m

vorausg

(36)

W

Sehnen

Kreise

(36a)

Der Flächeninhalt eines Parabelsegments, bezogen auf Scheitelkoordinaten, lautet $\frac{1}{3} \cdot y_s \cdot x_s$. Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung der Gl. (15a):

$$(33) \quad \eta_1 = \frac{4}{3} \frac{(r - \varrho_i) \sqrt{r^2 - \varrho_i^2}}{r}.$$

η_1 wächst im ganzen Bereich, da (33a)

$$\eta_1' = \frac{4}{3} \frac{(r^3 - \varrho_i^3)}{r^3 \sqrt{r^2 - \varrho_i^2}} > 0$$

für jeden Wert von $r > r_i$.

Funktion η_2 . Zeichn. III.

η_2 setzt sich zusammen aus $\eta_1/2$ oberhalb der X-Achse und η_{3u} , der Teilfunktion von η_3 unterhalb der X-Achse,

$$(34) \quad \eta_2 = \frac{\eta_1}{2} + \eta_{3u} = \frac{\eta_1}{2} + \frac{(r - \varrho_i)(r - \varrho_i)}{r} + \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \frac{(r - r_i)^3}{r_i^3}$$

(vgl. Gl. (29a))

$$(35) \quad \eta_{3u}' = \frac{r^3 - \varrho_i r_i}{r^3} + \frac{\left(1 - \frac{\pi}{4}\right) [r^3 - 2r r_i^2 + 2r_i^3]}{r^3}.$$

Da $r_i \leq \varrho_i < r$, so ist das erste Glied von (35) > 0 .

Setzen wir im zweiten Glied $r = r_i + \lambda$, so wird dieses Glied:

$$\left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \frac{(3r_i \lambda^2 + \lambda^3)}{r^3} > 0,$$

folglich muß $\eta_{3u}' > 0$.

$\eta_1/2$ steigt dauernd, da es η_1 tut und nach obigem Resultat auch η_{3u} , d. h. η_2 steigt im ganzen monoton. r_η liegt außerhalb.

Funktion η_4 . Zeichn. VII.

Gilt ab r_m bis r_m' . r_m ist der häufigste Radius, wenn η ab r_m bis $r = r_{\max}$ kleiner als $\eta_4(r_m)$ bleibt, oder noch weniger vorausgesetzt, wenn η dauernd fällt. Es ist

$$(36) \quad \eta_4 = \eta_3 - 2 \cdot \frac{\text{Kreissegment}}{r}.$$

Wir nähern wieder durch Parabelsegmente an. Die halbe Sehnenlänge ergibt sich als Ordinate des Schnittpunktes der Kreise

$$(36a) \quad \left\{ \begin{array}{l} (B) \quad (x - \varrho_a)^2 + y^2 = r^2, \\ (F) \quad (x + \varrho_i)^2 + y^2 = r^2, \\ y_s = \sqrt{r^2 - r_m^2} \end{array} \right.$$

Die Bogenhöhe ergibt sich zu

$$(36b) \quad \frac{(r - \varrho_i) - (\varrho_a - r)}{2} = r - r_m, \quad (\varrho_a + \varrho_i = 2r_m)$$

daraus

$$(36c) \quad \eta_4 = \eta_3 - 2 \cdot \frac{4}{3} \frac{(r - r_m) \sqrt{r^2 - r_m^2}}{r}.$$

Statt dieser Annäherung von unten, setzen wir aber eine grobe Annäherung von oben, nämlich statt des Parabelsegmentes ein Viereck, dessen eine Seite von der Scheiteltangente und dessen andere parallele durch die Sehne gebildet wird. Da wir auf diese Weise von η_3 mehr abziehen, muß es für den Beweis, daß $r_m = r_\eta$ ist, günstiger sein, also

$$(36d) \quad \eta_4 = \eta_3 - \frac{4(r - r_m) \sqrt{r^2 - r_m^2}}{r},$$

$$(37) \quad \eta_4' = \eta_3' - \frac{4(r^2 + r r_m + r_m^2) \sqrt{r^2 - r_m^2}}{r^2(r + r_m)}.$$

Für $r = r_m$ ist $\eta_3' > 0$, das zweite Glied aber gleich Null, folglich steigt η_4 im Punkt r_m , η_4 geht stetig aus η_3 hervor. Und was für Gl. (36d) gilt, gilt um so mehr für Gl. (36c)¹⁾, die sich ja nur um einen konstanten Faktor unterscheidet.

Hieraus folgt der Satz: *Der mittlere Radius ist nicht der häufigste, entgegen der bisherigen Annahme.*²⁾

Um festzustellen ob r_η im Bereich von η_4 liegt, muß η_4' untersucht werden.

Die Existenz eines Extremums kann nur indirekt bewiesen werden, da man bei der expliziten Ausrechnung von η_4' auf eine Gleichung 8. Grades kommt, die sowieso analytisch nicht auflösbar ist, sondern nur durch Näherungsmethoden.

Wir berechnen den Wert η_4' für das Ende des Bereiches r_m .

Unter Beachtung der Gl. (25), (29c), (30), (30a) und (30b) unter Ansatz von $r = r_m \cdot q$ ($q \geq 1$)

1) Genau dieselbe Betrachtung läßt sich auch auf alle übrigen Teilfunktionen übertragen.

2) Vgl. C. Ramsauer, Sitzungsber. d. Heidelb. Akademie d. Wiss. A 19, 1914.

$$(37a) \left\{ \begin{aligned} \eta_4' &= \frac{1}{r^2} \left(-b_3 + \frac{2c}{r} - \frac{8}{3} \frac{r^3 - r_m^3}{\sqrt{r^2 - r_m^2}} \right) \\ &= \frac{1}{q^2} \left(-0,2876 n + 0,5 n n' + \frac{1,2876 n + 0,17073 n^2}{q} \right. \\ &\quad \left. - 2,6667 \frac{(q^2 - 1)}{\sqrt{q^2 - 1}} \right). \end{aligned} \right.$$

Wir vereinfachen die Funktion, indem wir sie absichtlich größer machen und zwar setzen wir $n' = 0$, $q = 1$ (maximaler Wert) $q^2 - 1 = q^2 - 1$ und $n^2 = n$ ($n \geq n^2$). Daraus

$$(37b) \quad \eta_4' = \frac{1}{q^2} [1,1073 n - 2,6667 \sqrt{q^2 - 1}].$$

Bei Prüfung der Gl. $\eta_4'(r_m) = 0$. Nach Quadrieren, Umformung und Einsetzen von q aus Gl. (25)

$$(37c) \quad \frac{1,3488 n + 0,7817 n^2 - 2,2067}{4 + 4n + n^2} < 0$$

finden wir, daß $\eta_4'(r_m) < 0$, daß also $\eta_4(r_m)$ immer fällt. Mithin muß zwischen r_m und r_m' ein *Maximum* liegen und zwar deshalb, weil, wenn η_4 für einen bestimmten Wert von r Null wird, η_4 also ein Maximum wird, so ist für jeden Wert $r + \delta$ das positive Glied der Klammer in Gl. (37a) kleiner, während das erste negative konstant, das dritte negative absolut größer wird. D. h. η_4' ist nach dem Maximum unbedingt negativ. Daraus folgt: insofern als die folgenden Teilfunktionen alle monoton fallen, muß der häufigste Radius dem Maximum von η_4 entsprechen.

Graphisch läßt sich leicht feststellen, daß die Funktion η_4 nur einen winzigen Bruchteil der Breite der Gesamtfunktion einnimmt, d. h. daß r_η einen noch kleineren Abstand von r_m haben muß.

Das oben festgestellte Maximum läßt sich auf Grund dessen schon auf 1 pro Zentimille genau berechnen, wenn man alle Glieder mit δ von höherer als 1. Ordnung in Gl. $\eta_4 = 0$ vernachlässigt.

Hierbei ersetzen wir die Berechnung von r_η durch die Berechnung von $r_\eta - r_m = \delta_\eta$, indem in Gl. (37a) gesetzt wird

$r = r_m + \delta$. Nach Einführung von b_3 und c aus Gl. (30a) und (30b) ergibt sich nach Quadrieren und Umformung

$$(37d) \quad \delta_\eta = \frac{4c^2 + b_3^2 r_m^2 - 4b_3 c r_m}{32 r_m^5 + 4b_3 c - 2b_3^2 r_m}$$

bzw.

$$(37e) \quad \delta_\eta = \frac{r_m^2 n^2 (1 + 0,2146 n^2 + 0,011511 n^4 + 0,25 n'^2 - n' - 0,2146 \cdot 0,5 n^2 n')}{2 r_m^5 (16 + 0,2876 n^2 + 0,3562 n' n^2 + 0,030859 n^4 + 0,05365 n^4 n' - 0,25 n'^2 n^2)}$$

Funktion η_5 . Zeichn. IX.

$$(38) \quad \left\{ \begin{aligned} \eta_5 &= \frac{F_{au} + F_{aw}}{r} = \frac{(\varrho_a - r)(r_a - r) + (r - \varrho_a)(r - r_a)}{r} \\ &- \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \frac{[(r - r_a)^2 - (r_a - r)^2]}{r^2} - \frac{4}{3} \frac{(r - r_m) \sqrt{r^2 - r_m^2}}{r} \end{aligned} \right.$$

vgl. (31b) und (34). Nach Einführung von r_m , d_2 und d_1 :

$$(38a) \quad \left\{ \begin{aligned} \eta_5 &= 1,5708 r - 2,7124 r_m + \frac{0,7124 r_m^2 - 0,3219 d_2^2 + 0,5 d_1 d_2}{r} \\ &+ \frac{0,4292 r_m^3 + 0,3219 d_2^2 r_m}{r^2} - \frac{4}{3} \frac{(r - r_m) - \sqrt{r^2 - r_m^2}}{r} \end{aligned} \right.$$

$$(39) \quad \left\{ \begin{aligned} \eta_5' &= 1,5708 - \frac{0,7124 r_m^2 - 0,3219 d_2^2 + 0,5 d_1 d_2}{r^2} \\ &- \frac{0,8584 r_m^3 + 0,6438 d_2^2 r_m}{r^3} - \frac{4}{3} \frac{r^2 - r_m^2}{r^3 \sqrt{r^2 - r_m^2}} \end{aligned} \right.$$

Führt man n und n' ein, weiterhin statt r , $r(1 + \nu)$, wo $\nu = \frac{\delta}{r_m}$ (δ = Abweichung von r_m ; $\nu \ll 1$) und vernachlässigt Glieder mit ν von höherer als erster Ordnung, so ergibt sich für $\eta_5' = 0$

$$(39a) \quad -2\nu(\sqrt{2\nu} - 2) - 0,3219 n^2(1 - \nu) - 0,5 n' n - 0,5 n n' \nu = 0.$$

Die Bedingung, damit die erste Klammer gleich Null wird, ist $\nu = \frac{\delta}{r_m} = \frac{1}{2}$. Das δ wird dann für den extremen Fall $n' = 1$, $n = 1$, gerade $\frac{d_1}{2}$, oder $r = \varrho_a$. Die untere Grenze von η_5 ist aber $r_m'' < \varrho_a$ da

$$(40) \quad \varrho_a^2 - \frac{(r_a^2 + \varrho_a^2)(r_a^2 + \varrho_a^2)}{4 r_a^2} > 0.$$

In der zweiten Klammer kann ν nie gleich Eins werden, d. h. sie ist ebenfalls immer negativ. Daraus folgt $\eta_5' < 0$. η_5 fällt in ihrem Bereich monoton.

Funktion η_7 . Zeichn. XII.

Beim Wachsen des r wird das obere Dreieck kleiner, da die Seitenbögen gegeneinander und der Deckbogen nach unten rücken.

Im unteren Dreieck rücken die Bogenseiten ebenfalls zusammen. Die Höhe des Dreiecks h ist gleich dem Tangentenabstand des unteren Bogens minus Schnittpunktordinate der Kreise (B) und (F)

$$(41) \quad h = r - r_i - \sqrt{r^2 - \varrho_a^2},$$

$$(41a) \quad 1 - \frac{1}{1 - \frac{\varrho_a^2}{r^2}} < 0$$

d. h. h wird immer kleiner und damit auch das gesamte Dreieck. Da außerdem die Häufigkeitsfläche durch wachsende r dividiert wird, so fällt η_7 um so mehr.

Funktion η_8 . Zeichn. XIII.

Für das (untere) Dreieck gilt genau dasselbe wie bei η_7 , Gl. (41), (41a). η_8 fällt bis auf Null.

Aus der Betrachtung aller obigen Funktionen ergibt sich, daß $\eta_1 - \eta_3$ monoton steigt, während $\eta_5 - \eta_8$ monoton fällt, so daß das bei η_4 festgestellte Maximum ein Maximum der ganzen Häufigkeitsfunktion ist. Es gilt: Der häufigste Radius liegt im Intervall η_4 zwischen r_m und r'_m .

Die Ausrechnung von praktischen Fällen zeigt eine sehr geringe Abweichung des r_η von r_m . Für die Apparatekonstanten $r_m = 1,5$ cm, $d_1 = 0,1$ cm, $d_2 = 0,2$ cm erhält man 1,50078 cm, was einer Abweichung von etwa 5 pro Dezimille entspricht.

Fall B $n' < n_0'$ (Fig. 10)Funktion η_1 . Zeichn. I.

Gilt von Null bis r_m . Entspricht η_1 in Fall A Gl. (33). Steigt monoton.

Funktion η_2 . Zeichn. III.

$$(42) \quad \eta_2 = \eta_1 - \frac{2 \cdot \text{Parabelsegment}}{r}$$

vgl. Gl. (33).

$$(42a) \quad \eta_2 = \frac{4}{3} \frac{(r - \varrho_1) \sqrt{r^2 - r_m^2}}{r} - \frac{8}{3} \frac{(r - r_m) \sqrt{r^2 - r_m^2}}{r}$$

vgl. Gl. (36c), (36d).

$$(43) \quad \eta_2' = \frac{4}{3} \frac{r^3 - \varrho_i^3}{r^3 \sqrt{r^2 - \varrho_i^2}} - 4 \frac{(r^3 + r r_m + r_m^3) \sqrt{r^2 - r_m^2}}{r^3 (r + r_m)}.$$

Für $r = r_m$ ist $\eta_2' > 0$, also steigt die Funktion dauernd. Das zweite Glied ist gleich Null.

Der mittlere Radius ist auch in diesem Falle nicht der häufigste.

Es gelingt nicht, unter den Teilfunktionen des Intervalls $r_m - r_m'$ die Funktion zu bezeichnen, welche in allen Fällen ein

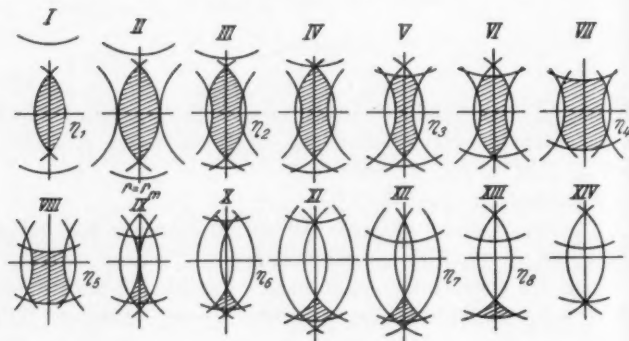


Fig. 10

Maximum besitzt, dem der häufigste Radius entspricht. Vielmehr kann in Abhängigkeit von dem Verhältnis $n:n'$ das Maximum in jeder der drei Funktionen η_2 , η_3 und η_4 liegen. Das Maximum ist wiederum von Fall zu Fall durch Näherungsmethoden mit beliebiger Genauigkeit zu berechnen.

Liegt das Maximum in η_2 , so fällt η_2 ab diesen Wert monoton. Nämlich setzen wir $\frac{\varrho_i}{r} = p$ und $\frac{r_m}{r} = q$, $q > p$, so ist für das Maximum

$$(44) \quad \eta_2' = \frac{1 - p^3}{\sqrt{1 - p^2}} - 2 \frac{1 - q^3}{\sqrt{1 - q^2}} = 0$$

oder

$$(44a) \quad \begin{cases} -3 + 2(4q^3 - p^3) - 4(q^6 - p^6) + 2q^2 p^2 (4q - p) \\ - (q^3 - 4p^3) + q^2 p^2 (4q^4 - p^4) = 0. \end{cases}$$

Für $r > r_m$ fallen die negativen Glieder langsamer als die

positiven, da sie im Quadrat vorkommen, während $-3 = \text{const}$ bleibt, folglich fällt η_2 bis zum Ende ihres Bereichs.

Funktion η_3 . Zeichn. V.

Gilt von ϱ_i'' bis ϱ_i' (23a). Ähnlich wie in Gl. (23a) folgt aus $\sqrt{r^2 - \varrho_i^2} = r - r_i$,

$$(45) \quad \varrho_i'' = \frac{\varrho_i^2 + r_i^2}{2r_i}.$$

Die Funktion setzt sich zusammen aus η_{40} , dem oberen Teil von η_4 des Falles A, vgl. (36c) und $\eta_2/2$ Gl. (42a).

$$(46) \quad \eta_{40} = \frac{F_3}{r} - \frac{4}{3} \frac{(r - r_m) \sqrt{r^2 - r_m^2}}{r}$$

vgl. Gl. (29).

$$(46a) \quad \left\{ \begin{aligned} \eta_4 &= \left[r_a + \varrho_i - 3 \left(1 - \frac{\pi}{4} \right) r_a \right] - \frac{\pi}{4} r \\ &- \frac{\left[\varrho_i - 3 \left(1 - \frac{\pi}{4} \right) r_a \right] r_a}{r} - \frac{\left(1 - \frac{\pi}{4} \right) r_a^3}{r^3} - \frac{4}{3} \frac{(r - r_m) \sqrt{r^2 - r_m^2}}{r} \end{aligned} \right.$$

$$(47) \quad \left\{ \begin{aligned} \eta_4' &= -\frac{\pi}{4} + \frac{\left[\varrho_i - 3 \left(1 - \frac{\pi}{4} \right) r_a \right]}{r^2} r_a + 2 \frac{\left(1 - \frac{\pi}{4} \right) r_a^3}{r^3} \\ &- \frac{4}{3} \frac{r^3 - r_m^3}{r^3 \sqrt{r^2 - r_m^2}}. \end{aligned} \right.$$

Liegt das Maximum in η_3 , so muß η_4 nachher monoton fallen, da η_4 gleich η_3 abzüglich eines immer größer werdenden oberen Bogendreiecks ist.

Liegt das Maximum in η_4 selbst, so ist für jeden Wert $r > r_\eta$, $\eta_4' < 0$, da die positiven Glieder gegenüber dem negativen und der negativen Konstante immer kleiner werden.

Funktion η_4 . Zeichn. VII.

Gilt von ϱ_i' bis r_m' ; entspricht genau η_4 des Falls A, Gl. (36c). Befindet sich das Maximum in einer der vorangehenden Teilfunktionen, so muß η_4 im ganzen Bereich fallen, weil η_4 , η_3 abzüglich des unteren Dreiecks darstellt, das immer größer wird. — Die Seitenbögen rücken auseinander und die Höhe h wächst:

$$(48) \quad h = \sqrt{r^2 - \varrho_i^2} - (r - r_i).$$

Vgl. Gl. (41)

$$(48a) \quad h' = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\varrho_i^2}{r^2}}} - 1 > 0, \varrho_i < r.$$

Funktion η_5 . Zeichn. VIII.

Gilt von r'_m bis ϱ_a ; entspricht η_5 des Falls A, Gl. (38a). In diesem Fall wird r_m , das hier größer als ϱ_a , nicht erreicht. η_4 fällt.

Funktion η_6 . Zeichn. X.

$$(49) \quad \eta_6 = \eta_5 - \frac{\text{Kreissegment}}{r}$$

d. h. von der fallenden η_5 wird noch etwas abgezogen, also fällt η_6 monoton.

Funktion η_7 . Zeichn. XII.

Der Unterschied gegen η_6 besteht darin, daß das obere Dreieck bereits verschwunden ist. η_7 fällt dementsprechend.

Funktion η_8 . Zeichn. XIII.

Entspricht η_8 des Falls A. Fällt bis auf Null.

Grenzfall $\pi' = \pi_0'$ (Fig. 11)

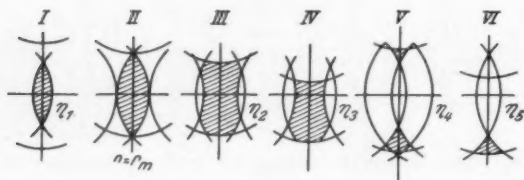


Fig. 11

Funktion η_1 . Zeichn. I.

Entspricht η_1 . Fall A, Gl. (33). Gilt von Null bis r_m . Steigt.

Funktion η_2 . Zeichn. III.

Entspricht η_2 des Falls A, Gl. (36c), (36d). Das Maximum liegt in diesem Bereich. η_2 steigt bis zum Maximum und fällt dann monoton bis r'_m .

Funktion η_3 . Zeichn. IV.

Gilt von r'_m bis ϱ_a . Entspricht η_3 . Fall A, Gl. (38a). Fällt dauernd.

Funktion η_4 . Zeichn. V.

Entspricht η_4 des Falles B, Gl. (49). Fällt.

Funktion η_5 . Zeichn. VI.

Entspricht η_5 des Falls A. Fällt daher bis auf Null.

Der häufigste Radius liegt demnach in diesem Fall im selben Intervall wie bei Fall A.

Allgemein gilt also für alle Fälle:

Satz 1. Der mittlere Radius ist nicht der häufigste.

Satz 2. Der häufigste Radius liegt im Intervall r_m bis r'_m in der Nähe von r_m .

Es fragt sich, ob man der Einfachheit oder irgendwelcher anderer Vorteile wegen nicht r_m künstlich zum mittleren Radius machen kann? Das ist in der Tat der Fall, wenn man den zweiten Schlitz nach innen¹⁾ so exzentrisch verlegt, daß der Wert r_m mit r'_m zusammenfällt.

Die Bedingung dafür: Fig. 12, Zeichn. IV, ergibt sich aus der Gleichung des Kreises (C) für $y = 0$ und $x = d_1/2$ zu $x^2 + (y - r_a) = r_m^2$

$$(50) \quad r_a = \sqrt{r_m^2 - \frac{d_1^2}{4}}.$$

Es lassen sich wiederum zwei Fälle unterscheiden. Für den Grenzfall erhält man aus Fig. 13, Zeichn. III, vgl. Gl. (15a):

$$\sqrt{r_m^2 - d_1^2} = r_m - r_l = r_m - (r_a - d_2).$$

Nach Einsetzen von n und n'

$$(51) \quad n_0 = \sqrt{n' \left(1 - \frac{n'}{4}\right)} + \sqrt{1 - \frac{n'^2}{4}} - 1.$$

Fall A_m $n > n_0$ (Fig. 12)

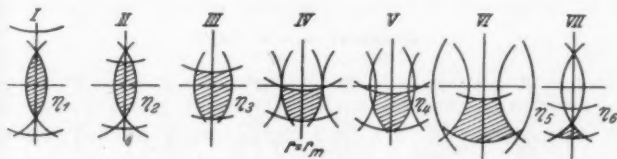


Fig. 12

η_1 (Zeichn. I), η_2 (Zeichn. II), η_3 (Zeichn. III), entsprechen η_1, η_2, η_3 des Falls A. Alle wachsen.

η_5 (Zeichn. V) = $\eta_6 - \frac{\text{Bogenviereck}}{r}$. η_6 fällt, das Bogenviereck wächst, folglich fällt η_5 .

η_6 (Zeichn. VII) entspricht η_6 des Falls A. Fällt bis auf Null.

1) Jede exzentrische Verschiebung nach außen entfernt r_η von r_m , wie man leicht an Hand der Zeichnungen feststellen kann.

Fall B_m $n < n_0$ (Fig. 13)

η_1 (Zeichn. I), η_2 (Zeichn. II), entsprechen η_1 und η_2 des Falls B, und wachsen darum.

η_3 (Zeichn. IV) = $\eta_5 - \frac{\text{Bogenviereck}}{r}$, η_3 (Fall A) fällt, das Bogenviereck wächst, also fällt r_3 .

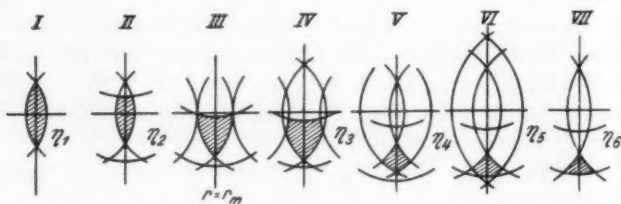


Fig. 13

η_4 (Zeichn. V). Die waagerechte Diagonale des Bogenvierecks ist gleich $q_a - r_m = d_1/2 = \text{const.}$ Die vertikale $h = \sqrt{r - q_1} - \sqrt{r - q_a}$

$$k' = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{q_1}{r}}} - \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{q_a}{r}}}$$

d. h. h wird mit wachsenden r kleiner, also auch das Viereck und η_4 .

η_5 (Zeichn. VI), η_6 (Zeichn. VII), entsprechen η_7 und η_8 des Falls A. Fallen bis auf Null.

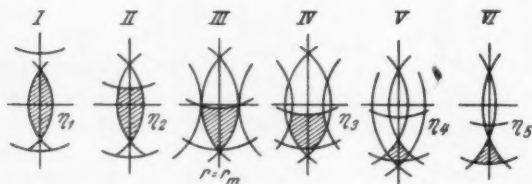
Grenzfall $n_0 = n$ (Fig. 14)

Fig. 14

η_1 (Zeichn. I), η_2 (Zeichn. II), entsprechen η_1 und η_2 des Falls A_m. Wachsen. η_3 (Zeichn. IV) entspricht η_4 (Fall A_m). η_4 (Zeichn. V), η_5 (Zeichn. VI), entsprechen η_5 und η_6 des Falls B_m. Fallen bis auf Null.

Folglich ist r_m bei dieser Anordnung tatsächlich der häufigste Radius.

§ 3. Vertikalstreuung

Wir hatten bis jetzt angenommen, daß die Schlitze nur eine Breite haben. Die Längsausdehnung muß eine zusätzliche Streuung in vertikaler Richtung hervorrufen. Allgemein werden die Strahlen sich daher nicht auf Kreisen, sondern auf Schraubenlinien bewegen. Siehe z. B. die gestrichelte Bahn in Fig. 15. Unsere spektroskopische Methode des transversalen Magnetfeldes setzt aber nur eine Massenverteilung in horizontaler Ebene voraus. Diese Massenverteilung wird dadurch gefälscht, daß die vertikal schief unter α abgehenden Massen nur mit ihrer Horizontalkomponente $v \cdot \cos \alpha$ der einheitlichen Geschwindigkeit v an dieser Verteilung teilnehmen. Der Massenverteilung überlagert sich somit für jeden m -Wert eine Geschwindigkeitsverteilung.

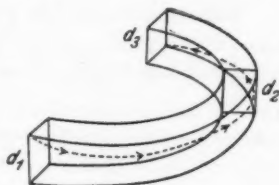


Fig. 15

Der Gl. 11 entspricht jetzt $r = \frac{m \cdot v \cdot \cos \alpha}{\mathfrak{H} e}$ oder wenn r_0 den Radius des Kreises bei horizontalem Abflug ($\alpha = 0$) für das betreffende Feld angibt und r den tatsächlichen Radius der Horizontalprojektion der entsprechenden Schraubenlinie, so ist:

$$(31a) \quad r = r_0 \cdot \cos \alpha.$$

Auf Grund dieser Beziehung ist es möglich, die Größe der Vertikalstreuung abzuschätzen und die Korrektur der verfälschten Verteilungskurven auszuführen.

Der α ist in einem Bereich von Null bis α_{\max} eingeschlossen. Wickeln wir die Zylinderfläche irgendeiner Schraubenlinie ab, so wird die Linie zu einer Geraden und ihre Projektion ist gleich der Bahnlänge l (Figg. 15 und 16).

Die Bahnlängen l_0 aller Kreise des Radius r , deren Mittelpunkte sich im oberen Teil der Häufigkeitsfläche in Figg. 3 und 4 befinden, sind länger als die Halbkreise l_m , deren Mittelpunkte auf der X-Achse liegen. Die Bahnlängen l_u aller Kreise, deren Mittelpunkte unterhalb der X-Achse liegen, sind dagegen

kleiner als l_m , weil es die Zentriwinkel der entsprechenden Kreisbahnabschnitte sind.

$$\text{D. h. } l_u \leq l_m \leq l_0.$$

Da bei Radien $r > r_m$ der untere Teil der Häufigkeitsfläche größer ist als der obere, überwiegen kleine Bahnlängen, bei $r < r_m$ ist der obere Teil der Fläche größer, also überwiegen hier große Bahnlängen.

Man ersieht aus Fig. 16, daß je kleiner l ist, desto größer α_{\max} , desto größer wird die Verfälschung der horizontalen Verteilungskurve sein. Von Flächenelementen die zwischen A

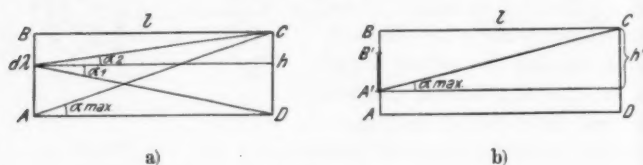


Fig. 16

und B liegen, werden die größten kleiner sein als α_{\max} , unter denen Strahlen nur von den Rändern der Blende B abgehen können wenn die Elektrodenhöhe größer ist als die Schlitzhöhe h , oder von den Rändern der Elektrode $A'B'$ in Fig. 16.

Die kürzeste vorkommende Bahnlänge ist der Bogen des Kreises durch die Schlitzränder F, D, A , Fig. 2, die längste Bahnlänge der Bogen durch E, C, B .

Allgemein gilt für Bahnlangen, deren Mittelpunkte O'' unter der X -Achse liegen

$$(52) \quad l_u = 2 \cdot r \cdot \psi = 2 \cdot r \cdot \left(\frac{\pi}{2} - \varphi \right) = 2 \cdot r \cdot \left(\frac{\pi}{2} - \arcsin \frac{y}{r} \right)$$

für Mittelpunkte O' über der X -Achse

$$(53) \quad l_0 = 2 \cdot r \cdot \psi_0 = 2 \cdot r \cdot \left(\frac{\pi}{2} + \varphi_0 \right) = 2 \cdot r \cdot \left(\frac{\pi}{2} + \arcsin \frac{y}{r} \right).$$

Die horizontale Häufigkeit einer Bahnlänge eines bestimmten Radius ist proportional der Länge der zur X -Achse parallel verlaufenden Sehne — des geometrischen Ortes aller Kreisbahnmittelpunkte derselben Bahnlänge, desselben Radius.

In der Fläche des häufigsten Radius (Fig. 21) sind die häufigsten Bahnlangen, die mit den Häufigkeitssehnen $M'N'$ und

$M'' N''$. Da $M' N' = M'' N'' = M N$, so haben diese Längen gleiches Gewicht. Wir sind also berechtigt, das arithmetische Mittel als den Mittelwert für die Korrektur zu benutzen. Aus Gl. (52) und (53) für $y_0 = y_u$, $r = r_\eta$ folgt:

$$(54) \quad l_m = \pi \cdot r_\eta.$$

Aus Fig. 16a läßt sich leicht die Beziehung

$$(55) \quad \operatorname{tg} \alpha_{\max} = \frac{h}{\pi r_\eta}$$

ableiten, oder aus Fig. 16b: $\operatorname{tg} \alpha_{\max} = \frac{h'}{\pi r_\eta}$.

Nehmen wir mit dem Apparat die Verteilungskurve $\eta = f(r)$ auf, der Einfachheit halber als lineare Funktion angenommen, was angenähert der Fall ist, wie in § 4 gezeigt wird, Fig. 17 (ausgezogene Kurve), so müssen wir, um zur wahren horizontalen Massenverteilungskurve zu gelangen, bei jeder Ordinate den fälschenden zusätzlichen Betrag abziehen, der von der Überlagerung fremder Radien (Massen) herrührt. Es überlagern sich den kleineren Radien (Massen) größere.

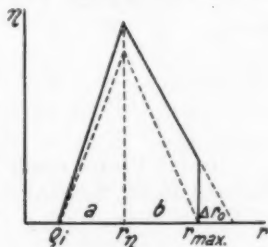


Fig. 17

Der Mechanismus dieser Superposition ist folgender: jeder bestimmte horizontale Radius r_0' ist auf ein Intensitätsgebiet verteilt mit den Grenzen $r_0 (\alpha = 0)$ und $r_0 \cdot \cos \alpha_{\max} < r_0$. Folglich hat jeder Radius seine eigene Verteilungskurve, deren Bereich sich gegen kleinere Radien erstreckt. Dieser Bereich ist allgemein:

$$\Delta r_0 = r_0 - r_0 \cdot \cos \alpha_{\max} = r_0 \cdot (1 - \cos \alpha_{\max}) = r \cdot \text{const},$$

d. h. die Intervalle werden für größere Radien größer.

Die Originalkurve entsteht nun durch Übereinandergreifen dieser Intervalle, die die Ordinaten der idealen theoretischen Kurve vergrößern und damit die Kurve *verbreitern*. Je größer der Radius, desto größer das „Störungsintervall“, um so größer der fälschende Ordinatenbetrag, um so größer muß auch die Korrektur sein.

Daraus ist die Form der theoretischen Kurve (gestrichelt) herstellbar. Für den kleinsten Radius fallen beide Kurven zusammen, da $r < \varrho_i$ unmöglich sind, dann wächst die Intensität immer weniger als in der Originalkurve bis zu r_η und fällt dann schneller ab. Bei $r = r_{\max}$ bricht dann die Originalkurve ab, da $r > r_{\max}$ unmöglich die Schlitze passieren können.

Aus den obigen Betrachtungen folgen 3 Sätze:

1. Die Vertikalstreuung bewirkt eine Verbreiterung der horizontalen Verteilungskurve, die Form der verbreiterten Kurve ist der ursprünglichen ähnlich.

2. Der horizontal häufigste Radius ist allgemein der häufigste, seine Intensität ist daher die maximale Intensität der betreffenden Spektrallinie.¹⁾

3. Die Formel für die Atomgewichtsbestimmung lautet streng:

$$(56) \quad \mathfrak{S} = \frac{1}{r_\eta} \cdot \sqrt{\frac{2V \cdot A}{\frac{e}{m_H}}}.$$

In der Praxis wurde immer statt r_η r_m gesetzt, was nur für sehr kleine Schlitze in erster Näherung richtig sein kann.

§ 4. Auflösung

Das Problem lautet: welche Atomgewichte lassen sich noch gerade trennen bei gegebenen Apparatekonstanten und gegebener Meßgenauigkeit.

Die Abhängigkeit von den Apparatekonstanten ist wiederum ein geometrisches Problem. Was man messend aufnimmt, sind die Maxima der Intensitätsmassenkurven und das Problem der Auflösung reduziert sich auf: wie nahe dürfen zwei aufeinanderfolgende Maxima aneinandergerückt sein, damit sie bei der Überlappung ihrer Verteilungskurven noch gerade wahrgenommen werden können?

Formal ist die Auflösung wie Dempster²⁾ angab

$$(57) \quad \nabla = \frac{dm}{m} = \frac{dA}{A} = \frac{2dr}{r},$$

1) Für unsere Apparatur $r_m = 1,5$ cm (vgl. Gl. 24) war $r_\eta = 1,50078$ cm.

2) A. J. Dempster, Phys. Rev. 11. S. 316. 1918.

auf Grund der Formel (56), was streng nur für unendlich kleine Massenunterschiede gilt, angenähert:

$$(57a) \quad \nabla = \frac{2\Delta r}{r} = \frac{d_1}{r}.$$

Geometrisch übersetzt heißt das, daß die Verteilungskurven als Schenkel gleichschenkliger Dreiecke angenommen sind, mit gleicher Intensität der Maxima. Das Δr ist der Grenzabstand, bei dem sich die beiden Maxima zu einem in Form einer Linie superponieren.

Das ist nur der Fall, wenn die Teilchen den ersten Schlitz senkrecht verlassen würden. Dann gelten für die erste Verteilungskurve die Gl. (27a)

und (27b) (§ 2) $\eta_1 = r - \varrho_i$, $\eta_2 = -r + \varrho_a$

(Fig. 18) und für die zweite $\eta_1' = (r - a) - \varrho_i$, $\eta_2' = -(r - a) + \varrho_a$.

Die Grenzbedingung der Auflösbarkeit ist erfüllt, wenn die Ordinate des Schnittpunktes S $\eta_s = \frac{\eta_m}{2}$ ist, man sieht ohne

weiteres, daß dann $\Delta r = \overline{A_1 A_2} = \overline{A_1' A_2'}$ ist, d. h.

$$\Delta r = \frac{\varrho_a - \varrho_i}{2} = \frac{d_1}{2}, \quad \nabla = \frac{2\Delta r}{r} = \frac{d_1}{r}.$$

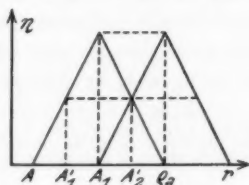


Fig. 18

Der Einfluß der Horizontalstreuung, die sich in der Nicht-linearität der wirklichen Verteilungskurven und Vergrößerung des η bemerkbar macht, der Einfluß der Vertikalstreuung der von der Schlitzhöhe abhängt und die Kurven verbreitet, sowie der eventuelle Einfluß der Intensitäten der Maxima sind in der obigen Betrachtung gar nicht berücksichtigt.

Alle diese Faktoren beeinflussen aber die Form der Kurven und hiermit auch die Auflösung und müssen mit berücksichtigt werden.

Zeichnen wir die Verteilungskurve für einen Fall, wo die Schlitzgröße groß sind (z. B. für unseren Apparat), also die Kurvenform stärker von der Linearität abweichen muß (Fig. 19, ausgesetzene Kurve), so zeigt sich, daß die ablesbare Abweichung von der Geraden, sogar bei großem Maßstab abgelesen, höchstens 1 Proz. beträgt, d. h. man kann die horizontale Verteilungskurve bis auf 1 Proz. durch ein gleichschenkliges Dreieck an-

nähern, dessen Spitze um etwa 1,8 Proz. höher als das Maximum der Originalkurve und etwa 1,4 Promille von r abweicht.

Die Originalkurve hat ein sehr spitzes Maximum, das nach größeren r flacher abfällt. Dieses Maximum ist sogar noch für eine ungewöhnlich breit graphisch aufgenommene Kurve von 20 mm Basis nicht mehr von einer Spitze zu unterscheiden, während der flachere Abfall im Intervall $r - r''_m$ ziemlich steil sich an die Näherungsgerade anschmiegt. Folglich darf man die *Abweichungen der Originalkurve von ihrer linearen Näherung in bezug auf die Kurvenform immer vernachlässigen*.

Bei der Superposition werden sich die Maxima entweder als Spitzen auszeichnen oder aber als Knicke in der Meßkurve.

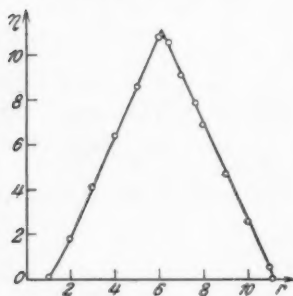


Fig. 19

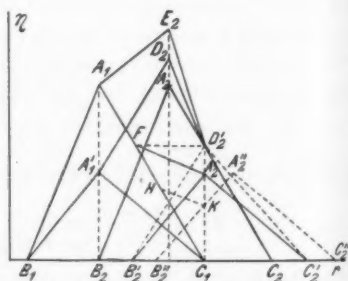


Fig. 20

Wie weit man *absolut* auflösen kann, hängt von der Feinheit der physikalischen Messung ab. *Knicke und Buckel in den Verteilungskurven, sofern sie sich in mehreren Meßreihen wiederholen, genügen zur exakten Festlegung der Maxima*, obwohl ihr „Grenzabstand“ dabei unterschritten wird. Bei einem einzigen Meßzug ist die Sicherheit nur bei der vollen Ausbildung der Maxima als Spitzen gegeben.

Die Auflösung, bei der die Spitze gerade in einen Knick übergeht, definieren wir als die *minimale Auflösung*. Die Kenntnis dieser Auflösung, die einzig und allein von den Apparatekonstanten abhängt, und nach der man die passende Apparatur berechnen muß, ist besonders wichtig.

Zur Bestimmung der minimalen Auflösung ist die Kenntnis des Grenzabstandes Δr notwendig, bei dem ja die Knicke in Spitzen übergehen. In der Fig. 20 sind zu diesem Zweck alle allgemein möglichen Fälle der Superposition zweier Maxima verschiedener Intensität in Grenznähe gezeichnet.¹⁾

Der rechte Schenkel b der Verteilungsdreiecke ist länger als der linke a (Fig. 17).

Der Nachweis ergibt sich, indem wir die Differenz $b - a$ betrachten, in welcher $b = r_{\max} - r$ und $a = r_\eta - \rho_i$ ist, $r_{\max} = \frac{r_i^2 + \rho_i^2}{2r_i}$ (Gl. 15) und $r_\eta = r_m + \delta_\eta$ (Gl. 37 d).

Führen wir d_1 und d_2 ein, setzen wir weiterhin für δ_η eine Näherung von oben ein, um b möglichst klein zu halten,

$\delta_\eta = \frac{d_2^2}{21,65 r_m}$ (Ableitung vgl. Gl. 60), so ergibt sich:

$$(57b) \quad b - a = \frac{(d_2 + d_1)^2}{4} + \frac{d_2^3}{21,65 r_m} - \frac{4d_2^3}{21,65} > 0, \text{ d. h. } b > a.$$

Die Vertikalstreuung verbreitert den rechten Schenkel noch mehr, wie in § 3 ausgeführt wurde.

Das Auftreten einer Spitze beim Abrücken eines Maximums von der Grenznähe ist in Fig. 20 illustriert: Maximum $B_1 A_1 C_1$ und $B_2' A_2' C_2'$ ergeben in der Grenzstellung der Superposition einen Knick $B_1 A_1 F A_2' C_2'$, rückt A_2' nach A_2'' , so tritt eine Spitze A_2'' in der Superpositionskurve $B_1 A_1 H K A_2'' C_2''$ auf.

Folgt auf ein starkes Maximum z. B. $B_1 A_1 C_1$ von der Intensität I_1 ein Maximum, dessen Intensität ihm gleich ist, z. B. $B_2 A_2 C_2$ (Superpositionskurve: $B_1 A_1 E_2 D_2' C_2$) oder aber größer als $\frac{a}{b} \cdot I_1$, so ist $\Delta r = B_2 B_2'' = a$.

Ist die Intensität I_2 des folgenden Maximums geringer als $\frac{a}{b} \cdot I_1$, wie z. B. bei $B_2' A_2' C_2'$ (Superpositionskurve: $B_1 A_1 F A_2' C_2'$) oder gleich $\frac{a}{b} \cdot I_1$, wie z. B. $B_2' D_2' C_2'$ (gestrichelt, Superpositionskurve $B_1 A_1 F D_2' C_2'$), so ist $\Delta r = B_2 C_1 = b$. Im letzten Fall verläuft die Superpositionskurve zwischen den

1) Die unteren Betrachtungen gelten auch für Kurven mit einem ausgeprägten konvexen und konkaven Schenkel, wie leicht graphisch zu bestätigen ist.

Maxima (Stück $\overline{FD_2'}$) parallel der X-Achse, die einander zugewandten Schenkel haben gleiche Steigung von der X-Achse gerechnet. Aus den ähnlichen Dreiecken $A_1 B_2 C_1$ und $B_2' D_2' C_1'$ folgt dann die obenerwähnte Grenzbedingung $I_2 = \frac{a}{b} \cdot I_1$.

Folgt auf ein geringeres Maximum, wie z. B. $B_1 A_1' C_1$, ein stärkeres $B_2 A_2 C_2$ (Superpositionskurve: $B_1 A_1' D_2 D_2' C_2$), so ist $\Delta r = a$.¹⁾

Die nominelle minimale Auflösung ist somit von der Reihenfolge und dem Intensitätsverhältnis der beiden Maxima abhängig.

Setzt man aber, der geringen Abweichung wegen, allgemein $\Delta r = b$, so ist die so definierte minimale Auflösung bestimmt für alle Fälle vorhanden.

$$\text{Es ist } b = \frac{r_{\max}}{\cos \alpha_{\max}} - r_{\eta} \quad \text{und} \quad \cos \alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + \tan^2 \alpha}}.$$

Unter Berücksichtigung der Gl. (55) ergibt sich die Auflösung:

$$(58) \quad \nabla = \frac{2\Delta r}{r_{\eta}} = \frac{2}{r_{\eta}} \left(\sqrt{1 + \frac{h^2}{\pi^2 r_{\eta}^2}} - r_{\eta} \right).$$

r_{\max} wächst bei jeder Vergrößerung von d_1 oder d_2 , da der entsprechende Bahnbogen immer flacher wird (Fig. 2).

Vergrößert man d_1 , was in der Intensitätsformel eine gleichzeitige Vergrößerung des ersten und des ihm gleichen dritten Schlitzes bedeutet um Δ , so ist der Zuwachs des Zählers im Ausdruck (37d):

$$(59) \quad -d_2^2 \cdot \Delta \cdot r_m (0,5 r_m^2 + 0,05365 d_2^2 - 0,25 r_m d_1)$$

und der Zuwachs des Nenners:

$$(59a) \quad d_2^2 \cdot \Delta \cdot (0,3562 r_m^2 + 0,05365 d_2^2 - 0,5 r_m d_1).$$

Der Zuwachs des Zählers ist absolut immer größer als der positive oder negative des Nenners. Nämlich setzt man ungünstigsterweise $d_1 = r_m$, so ist die Differenz:

$$(59b) \quad d_2^2 \cdot \Delta \cdot [0,25 r_m^3 - 0,1438 r_m^2 + 0,05365 d_2^2 (r_m + 1)] > 0.$$

1) Bei anderen Verteilungskurven, wo $a > b$, gelten dieselben Sätze, nur daß a und b ihre Plätze austauschen.

Nähert man δ_η in Gl. (37 e) grob von unten an, indem man im Zähler $n' = 1$, $n'^2 = 0$, $n^4 = 0$ und im Nenner $n' = 1$ setzt, so daß der Zähler möglichst klein und der Nenner möglichst groß wird und die entsprechenden Glieder zusammenzieht, so ergibt sich:

$$(60) \quad \delta_\eta > \frac{r_m^6 n^4}{307 r_m^5} \cong \frac{r_m}{307}$$

Nähert man auf ähnliche Weise von oben an, indem man im Zähler $n = n' = 1$ und im Nenner $n = 0$ setzt, so daß der Zähler möglichst groß und der Nenner möglichst klein wird, so ist:

$$(60a) \quad \delta_\eta < \frac{r_m^6 n^2}{21,65 r_m^5} \cong \frac{r_m}{21,65}.$$

Man sieht daraus, daß der Nenner praktisch immer sehr viel größer als der Zähler ist.

Nun gilt der mathematisch evidente Satz, daß ein Bruch von der Gestalt: $\frac{a - \alpha}{b \mp \beta}$, wo $a < b$ und $|\alpha| \geq |\beta|$ für $\alpha < a$, $\beta < b$ immer kleiner ist als der Quotient a/b .

Einen solchen Bruch stellt aber $\delta_\eta(d_1 + \Delta)$ dar. Es muß also $\delta_\eta(d_1 + \Delta) < \delta(d_1)$ sein, oder: $r_\eta(d_1 + \Delta) < r_\eta(d_1)$.

Vergrößert man umgekehrt d_2 , während $d_1 = \text{const}$ bleibt, so ist sowohl der Zuwachs des Zählers:

$$(61) \quad \left\{ \begin{array}{l} r_m \cdot d_2 \cdot \Delta \cdot (2 \cdot 0,2146 n^2 + 3 \cdot 0,01151 n^4 \\ + 0,25 n'^2 - 0,2146 n^2 n' + 1) \end{array} \right.$$

als auch des Nenners:

$$(61a) \quad \left\{ \begin{array}{l} d_2 \cdot \Delta \cdot (2 \cdot 0,2876 + 2 \cdot 0,3562 n' + 4 \cdot 0,030859 n^2 \\ + 4 \cdot 0,05365 n^2 n' - 0,5 \cdot n'^2) \end{array} \right.$$

positiv, wobei der Zuwachs des Zählers größer als der des Nenners ist, denn die Differenz der beiden:

$$(61b) \quad \left\{ \begin{array}{l} 0,4298 + 0,30576 n^2 + 3 \cdot 0,011511 n^4 \\ - 2 \cdot 0,3562 n' + 0,75 n'^2 > 0. \end{array} \right.$$

Hier haben wir für das vergrößerte δ_η einen Bruch der Form $\frac{a + \alpha}{b + \beta}$ vor uns, wo $a < b$ und $\alpha \leq \beta$ ist. Ein solcher Bruch ist immer größer als der Quotient a/b , d. h. r wächst.

Nun läßt sich der Satz beweisen: wächst r_η bei Vergrößerung von d_2 um ε und wächst r_{\max} gleichzeitig um $2 \cdot \varepsilon$ oder mehr, so verschlechtert sich die Auflösung. Es muß also $\nabla(\varepsilon) - \nabla > 0$:

$$(62) \quad \left\{ \begin{aligned} & \left[\frac{r_{\max} + 2\varepsilon}{r_\eta + \varepsilon} \left(1 + \frac{a}{r_\eta(r_\eta + 2\varepsilon)} \right) - 1 \right] \\ & - \left[\frac{r_{\max}}{r_\eta} \left(1 + \frac{a}{r_\eta^2} \right) - 1 \right] = \frac{2\varepsilon[r_\eta^3 - a(r_{\max} - r_\eta)]}{\text{Nenner}} > 0. \end{aligned} \right.$$

wo $a = \frac{h^3}{2\pi^2}$, womit der obige Satz bewiesen ist.

Der Zuwachs des Zählers von oben genähert, damit r_η mehr als in Wirklichkeit wächst, ergibt sich aus Gl. (37e) zu:

$$(63) \quad d_2 \cdot \Delta \cdot (r_m^4 + 0,4292 r_m^2 d_2^2 + 0,34533 d_2^4),$$

der des Nenners von unten genähert zu:

$$(63a) \quad d_2 \cdot \Delta \cdot (0,5752 r_m^2 + 0,3359 r_m d_1^2).$$

Daraus läßt sich unter Benutzung der Gl. (60 bzw. 60a) der Zuwachs von $r_\eta : \varepsilon_\eta$ berechnen:

$$(64) \quad \varepsilon_\eta = \frac{d_2 \Delta}{r_m} \cdot \frac{r_m^4 + 0,4292 r_m^2 d_2^2 + 0,3453 d_2^4}{q r_m^4 + d_2 \Delta (0,5752 r_m^2 + 0,3356 d_1^2)} < 0,$$

wo q den Nennerkoeffizienten der Gl. (60 und 60a) bezeichnet.

Weiter erhält man aus Gl. (15a):

$$(65) \quad \delta_{\max} = r_{\max} - r_m = \frac{r_m d_1 + \frac{d_1^2}{4} + \frac{d_2}{4}}{2 \left(r_m - \frac{d_2}{2} \right)}$$

und den Zuwachs von r_{\max} :

$$(66) \quad \varepsilon_{\max} = \delta_{(\Delta)} - \delta_{\max} = \Delta \cdot \frac{r_m d_2 + r_m d_1 + 0,25 d_1^2 - 0,25 d_2^2}{4 r_m^2 + d_2^2 - \Delta (2 r_m - d_2)}.$$

Gemäß dem früheren Satz prüfen wir, ob der Quotient $\frac{\varepsilon_\eta}{\varepsilon_{\max}} \leq \frac{1}{2}$ ist. Zu diesem Zweck bilden wir aus Gl. (64) von oben genähert ($d_2 = r_m$ gesetzt und im Nenner die Glieder mit Δ vernachlässigt): $\varepsilon_\eta = \frac{1,7745}{r_m \cdot q}$. Aus Gl. (66) von unten genähert ($d_2 = r_m$ gesetzt): $\varepsilon_{\max} = \frac{d_2}{5 \cdot r_m}$.

1) Die Wurzel ist unter Benutzung der Kleinheit von a gezogen.

Wir erhalten dann für $\epsilon_\eta/\epsilon_{\max}$, für die obere Approximation ($q = 21,65$): $1/2,44$ und für die untere ($q = 307$): $1/34,6$. Beide Werte übereinstimmend größer als $1/2$, folglich gilt dies auch für den wahren eingeschlossenen Wert, d. h. die Auflösung wird schlechter.

Aus Gl. (37e) ersehen wir weiter, daß r_η proportional r_m ist bei konstant gehaltenen Schlitzen. r_η wächst linear mit r_m .

Es gelten zusammenfassend folgende Sätze:

1. Die Horizontalstreuung beeinflusst die minimale Auflösung durch die Schlitzbreiten. Wird d_1 oder d_2 größer, so sinkt das Auflösungsvermögen.

2. Die Vertikalstreuung beeinflusst die minimale Auflösung durch die Höhe der Schlitze. Wird h größer, so sinkt das Auflösungsvermögen.

3. Wächst der mittlere Radius, so steigt das Auflösungsvermögen.

4. Die durch Gl. (58) definierte minimale Auflösung ist von dem Intensitätsverhältnis der aufeinanderfolgenden Maxima unabhängig.

Um diese minimale oder geometrische Auflösung: ∇_g voll ausnutzen zu können, müssen die Meßvariablen: Magnetfeldstärke \mathfrak{H} , Spannung V , häufigste Radius r_η bzw. der mittlere Radius r_m prozentual genauer (zumindestens ebenso genau) bestimmt sein als ∇_g .

Bezeichnen wir mit ∇_p diese physikalische Auflösung, so muß $\nabla_p \leq \nabla_g$.

Für Fall $V = \text{const}$, $r_\eta = \text{const}$ ist

$$(67) \quad \nabla_p = \frac{\Delta A}{A} = \frac{2\Delta \mathfrak{H}}{\mathfrak{H}}.$$

Für Fall $\mathfrak{H} = \text{const}$, $r_\eta = \text{const}$ ist

$$(68) \quad \nabla_p = \frac{\Delta A}{A} = \frac{\Delta V}{V}.$$

Da die Isotopengewichte mit größter Annäherung ganzzahlig sind, so ist der geringste Abstand zweier benachbarter Gewichte der Atomgewichtsskala $\Delta A = 1$, d. h. es muß sein zumindestens $\nabla_p = \frac{1}{A}$. Prozentual bedeutet das, daß man für kleinere Atomgewichte eine kleinere Auflösung benötigt als für höhere.

Da $\Delta \mathfrak{S}$ und ΔV die kleinsten gegebenen noch gerade registrierbaren Unterschiede der Feldstärke bzw. der Spannung darstellen, so wächst mit wachsenden \mathfrak{S} und V auch ∇_p . Die Bedingung der genügenden Auflösung lautet:

$$\nabla_p \leq \frac{1}{A}.$$

Alle übrigen Korrekturen müssen innerhalb ∇_p liegen.

§ 5. Intensität der Linien

Die Intensität der Linien spielt eine Rolle bei der Auswahl der die schwachen Ströme registrierenden Instrumente. Je größer die Intensität, desto einfachere Instrumente können zur Anwendung kommen.

Bei einer konstanten Emissionsquelle, einer bestimmten integralen Intensität ist die Intensität der einzelnen Linien eine Funktion der Schlitzgröße $d_1 (= d_s)$ und d_2 und des Radius r_η .

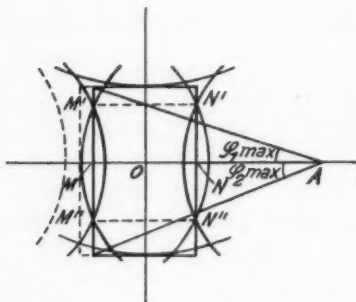


Fig. 21

Wie wir schon früher (§ 1) gesehen haben ist die maximale Intensität einer Linie proportional der geometrischen Häufigkeit von r_η :

$$I = c \cdot \eta_{4\eta}.$$

$\eta_{4\eta}$ war aber nur für den Fall der Horizontalstreuung abgeleitet. Durch einige Vereinfachungen ge-

lingt es, eine gut angenäherte Intensitätsformel abzuleiten, die auch die Vertikalstreuung mit einbezieht.

Die horizontale Häufigkeit des mittleren Radius war

$$\eta_{4\eta} = \frac{\text{Fläche VII}}{r_\eta}$$

(Fig. 5). Ersetzen wir die Fläche durch ein Viereck, das symmetrisch zum Koordinatenachsenkreuz liegt (Fig. 21), so ist die daraus berechnete Häufigkeit oder Intensität (horizontal)

um weniger als 1 Proz. größer. Für meine Apparatur z. B. $\eta_{4\eta} = 0,0065034$ und für das Viereck: $\eta'_{4\eta} = 0,006556$.

Alle Strahlen, die in irgendwelchem Raumwinkel von d_1 her den Faradaykäfig erreichen, unter Beschreibung von Horizontalbahnprojektionen des Radius r_η , werden zu der maximalen Intensität beitragen. Die Intensität, die von einem beliebigen vertikalen Streifen von d_1 abgeht, ist das Integral über die Intensitäten aller seiner vertikalen Linienelemente $d\lambda$. (Fig. 16a).

Es ist nun die Intensität ebenso wie bei der horizontalen proportional dem Öffnungswinkel. Jeder Öffnungswinkel läßt sich durch die Horizontale von $d\lambda$ in $\angle \alpha_1$ und $\angle \alpha_2$ teilen. Integrieren wir getrennt einmal über alle α_1 und dann über alle α_2 , so muß offenbar wegen der Spiegelsymmetrie der Öffnungswinkel in bezug auf die mittlere Horizontale das Gesamtintegral gleich dem doppelten des über α_1 genommenen sein. α_1 durchläuft alle Werte von $0 - \alpha_{\max}$ es ist also

$$V = 2 \cdot \text{const} \cdot \int_0^{\alpha_{\max}} \alpha \cdot d\alpha = \text{const} \cdot \alpha_{\max}^2$$

wobei V die vertikale Intensität bedeutet, oder wenn h die Schlitzhöhe bedeutet, ist $V = c \cdot \arctg^2 \frac{h}{l}$ und da α_{\max} klein ist, läßt sich der arc durch das Argument ersetzen. Bei 6° ist die Übereinstimmung noch 4 Promille. Also $V = c \cdot \frac{h^2}{l^2} \cdot V$ ist also von der Länge der Bahnprojektion abhängig.

Wir hatten schon im § 3 gesehen, daß die Bahnprojektionslänge von dem Ordinatenwert des betreffenden Kreismittelpunktes abhängig ist. Für positive Ordinaten gilt nach Gl. (53): $l_0 = 2 \cdot r_\eta \left(\frac{\pi}{2} + \varphi \right)$, für negative nach Gl. (52):

$$l_u = 2 \cdot r_\eta \cdot \left(\frac{\pi}{2} - \varphi \right).$$

Die Gesamtintensität eines vertikalen Streifens $d\sigma$ erhalten wir nun, indem wir V über alle Bahnlängen oder φ , da $r_\eta = \text{const}$, integrieren; d. h. zuerst über $\varphi > 0$, dann über $\varphi < 0$

$$(69) \left\{ \begin{aligned} J_{\sigma_0} &= c \int_0^{\varphi_{\max}} V_0 \cdot d\varphi = c \cdot \int_0^{\varphi_{\max}} \frac{h^2 \cdot d\varphi}{4 r_{\eta}^2 \left(\frac{\pi}{2} + \varphi \right)^2} \\ &= c \frac{h^2}{r_{\eta}^2} \int_0^{\varphi} \frac{d\varphi}{\left(\frac{\pi}{2} + \varphi \right)^2} = - \frac{c h^2}{r_{\eta}^2} \left[\frac{1}{\frac{\pi}{2} + \varphi} \right]_0^{\varphi_{\max}} = \frac{c h^2}{r_{\eta}^2} \cdot \frac{\varphi_{\max}}{\frac{\pi}{2} + \varphi_{\max}} \end{aligned} \right.$$

$$(69a) \left\{ \begin{aligned} J_{\sigma_u} &= c \int_0^{\varphi_{\max}} V_u \cdot d\varphi = c \cdot \int_0^{\varphi_{\max}} \frac{h^2 \cdot d\varphi}{4 r_{\eta}^2 \left(\frac{\pi}{2} - \varphi \right)^2} \\ &= c \cdot \frac{h^2}{r_{\eta}^2} \left[\frac{1}{\frac{\pi}{2} - \varphi} \right]_0^{\varphi_{\max}} = c \cdot \frac{h^2}{r_{\eta}^2} \cdot \frac{\varphi_{\max}}{\frac{\pi}{2} - \varphi_{\max}} \end{aligned} \right.$$

φ_{\max} ist für die obere und untere Fläche dasselbe

$$\varphi_{\max} = \arctg \frac{d^2}{2}$$

$$(69b) \left\{ \begin{aligned} J_{\sigma} &= J_{\sigma_0} + J_{\sigma_u} = \frac{c h^2}{r_{\eta}^2} \cdot \varphi_{\max} \left[\frac{1}{\frac{\pi}{2} + \varphi_{\max}} + \frac{1}{\frac{\pi}{2} - \varphi_{\max}} \right] \\ &= c \cdot \frac{h^2}{r_{\eta}^2} \cdot \frac{\varphi_{\max}}{\frac{\pi^2}{4} - \varphi_{\max}^2} \end{aligned} \right.$$

wegen der Kleinheit von φ_{\max} darf man den arc durch tg ersetzen und φ_{\max}^2 selbst im Nenner vernachlässigen.

Die Gesamtintensität gewinnt man, wenn man über das ganze horizontale Viereck (Fig. 21) integriert:

$$(70) \quad \begin{aligned} J &= \int_0^{d_1} J_{\sigma} \cdot d\sigma = J_{\sigma} \int_0^{d_1} d\sigma = J_{\sigma} \cdot d_1 \\ J &= c \cdot \frac{h^2 \cdot d_1 \cdot d_2}{r_{\eta}^2} = c \frac{h^2 d_1 d_2}{r_m^2 \cdot q} \end{aligned}$$

wo $q = f(d_1, d_2)$ den Korrektionsfaktor bedeutet, daraus folgt der Satz:

Bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen der Emissionsquelle ist die Intensität direkt proportional den Breiten der

ersten beiden Schlitze und dem Quadrat der Schlitzhöhe und umgekehrt proportional dem Kubus des mittleren Radius.

Vergrößert man in der Intensitätsformel d_1 , so wird r_η nach Gl. 59 und 59a kleiner, so daß die Intensität steigt.

Vergrößert man d_2 um Δ so erhält man

$$(70a) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta I &= \text{const} \left(\frac{d_2 + \Delta}{r_\eta^5 + 3 r_\eta^2 \epsilon_\eta} - \frac{d_2}{r_\eta^5} \right) \\ &= \Delta \left[r_\eta - \frac{3n}{q} (1 + 0,4646 n^2 + 0,032 n^4) \right] \cdot \frac{\text{const}}{\text{Nenner}} \end{aligned} \right.$$

wo im Nenner der Klammer die Glieder mit Δ der Kleinheit wegen und um ΔI zu verkleinern weggelassen sind. Sogar im extremen Fall: $n = 1$, $d_2 = r_m$ ist der Zähler

$$\Delta I > r_\eta \cdot \Delta (1 - 0,21) > 0 \text{ bzw. } r_\eta \Delta (1 - 0,015) > 0^1),$$

d. h. die Intensität wächst ebenfalls.

Wir untersuchen jetzt das Verhältnis ϵ_η/Δ für eine Änderung von d_2 . Mit Hilfe der Gl. 64 ergibt sich;

$$(70b) \quad \frac{\epsilon_\eta}{\Delta} < \frac{3,5 r_m^4 d_2}{q r_m^5}.$$

Für die obere Approximation ($q = 21,65$) erhalten wir 16 Proz., für die untere ($q = 307$) 1 Proz., im Mittel also nur 8,5 zu 100.

Eine Änderung von d_1 , die r_η , wie gezeigt wurde, verkleinert, kann nur eine äußerst geringe Verkleinerung um einen Bruchteil des an sich schon geringen Abstandes $\delta_\eta = r_\eta - r_m$ ergeben. Man kann deshalb in der ersten Näherung r_η als konstant betrachten und muß bei Untersuchung der Auflösungs- und Intensitätsänderung qualitativ und überschlagsmäßig auch quantitativ zu richtigen Schlüssen gelangen. Weiterhin soll von dieser Näherung Gebrauch gemacht werden.

Für gleiche Schlitzbreiten $d_1 = d_2 = d_3$

$$(70c) \quad I = c \cdot \frac{d^2 \cdot h^2}{r_m^3 \cdot q}$$

ist die Intensität dem Quadrat der Schlitzbreite proportional.

Der von C. Ramsauer²⁾ ohne Beweis angeführte Satz, daß die Intensität mit der dritten Potenz der Schlitzbreite sinkt, ist somit nicht richtig.

1) In Abhängigkeit von dem Wert q vgl. weiter unten.

2) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 45. S. 278. 1914. Statt des Wortes „Intensität“ ist „Elektronenmenge“ gebraucht.

Eine Folgerung daraus ist, daß sich bei gleichbleibender integralen Emissionsstärke größte Auflösung mit größter Intensität nicht vereinbaren lassen, größere Auflösung bedingt geringere Intensität und umgekehrt. Vor allem drückt der Radius die Intensität herunter.

Die Lösung wird daher immer ein Kompromiß sein, der je nach den gestellten Anforderungen ausfallen wird.

Es bleibt noch die Frage, ob es zweckmäßig ist, den dritten Schlitz d_3 , der ja in der voranstehenden Behandlung gleich d_1 war, verschieden von d_1 zu machen.

Führt man d_3 in die Intensitätsformel ein, so ist zu berücksichtigen, daß die Fläche in Fig. 2 jetzt nicht mehr die Breite¹⁾ $\frac{d_1}{2} + \frac{d_1}{2} = d_1$ hat, sondern $\frac{d_1}{2} + \frac{d_2}{2}$ Fig. 21, d. h.

$$(71) \quad I = c \cdot h^2 \frac{(d_1 + d_2)}{2} \cdot d_2.$$

Die relative Steigerung der Intensität bei Vergrößerung von $d_3 = d_1$ um $\Delta = d_3 - d_1$ ergibt sich aus $I_1 = c \cdot d_1 \cdot d_2$ Gl. (70) und $I_2 = c \cdot \frac{(d_1 + d_2)}{2} d_2$ Gl. (71)

$$(72) \quad \frac{I_2 - I_1}{I_1} = \frac{d_2 - d_1}{2 d_1} = \frac{\delta}{2 d_1}.$$

Vergrößern wir demgegenüber den zweiten Schlitz um Δ und ist im Fall $d_1 = d_2 = d_3$ $I_1 = c \cdot d_1^2$ Gl. (70c) und im Fall $d_3 = d_1 + \Delta$, $d_2 = c \cdot d_1 \cdot d_2$ Gl. (70), dann ist die relative Zunahme der Intensität:

$$(73) \quad \frac{I_2 - I_1}{I_1} = \frac{d_2 - d_1}{d_1} = \frac{\delta}{d_1},$$

d. h. sie ist doppelt so groß als bei der gleich großen Vergrößerung von d_3 !

Der relative Abfall des Auflösungsvermögens bei Vergrößerung von $d_3 = d_1$ um Δ ergibt sich folgendermaßen:

Ist q_0 der Wurzelausdruck für die Vertikalkorrektur, ∇_1 die Auflösung im Falle $d_1 = d_2 = d_3$, ∇_2 Auflösung für $d_3 = d_1 + \Delta$ und $r_{3 \max}$ der größte für diesen Fall vorkommende Radius, so ist:

1) Die Fläche für r_η ist rechts VII und links V (Fig. 5), bezogen auf die Y-Achse.

$$(74) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\nabla_2 - \nabla_1}{\nabla_1} &= \frac{r_{3\max} - \varrho_a}{\varrho_a q - r_\eta} \cdot q_0 = \frac{\sigma}{\varrho_a \cdot q - r_\eta} \cdot q = c \cdot \sigma, \\ \text{wo } c &= \frac{q_0}{\varrho_a \cdot q_0 - r_\eta}, \end{aligned} \right.$$

$r_{3\max}$ ergibt sich ebenso wie nach Gl. 15 r_{\max} zu:

$$(75) \quad r_{3\max} = \frac{\sqrt{(r_i^2 + \varrho_a^2)(r_i^2 + \varrho_a^2)}}{2 \cdot r_i} > r_{\max} = \frac{r_i^2 + \varrho_a^2}{2 \cdot r_i},$$

in diesen Gleichungen sind $r_i = \varrho_i$ und $\varrho_{a_2} = \varrho_a + \frac{\delta}{2}$ zu setzen.

Vernachlässigt man Glieder mit Δ von höherer als erster Ordnung wegen Kleinheit, so folgt für den Fall $d_3 > d_1$

$$(76) \quad \sigma_1 = \frac{4r_m^2 d_1^2 + \varrho_a(\varrho_i^2 + \varrho_a^2) \Delta}{8\varrho_i^2 \cdot \varrho_a}$$

für den Fall $d_2 > d_1$

$$(77) \quad \sigma_3 = \frac{d_1^2 + d_1 \Delta}{2\varrho_i - \Delta} \quad (\text{vgl. Gl. 15}^1).$$

Bildet man den Quotienten aus diesen Auflösungsabfällen:

$$(78) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\sigma_3}{\sigma_1} &= \frac{4r_m^2 \varrho_i d_1^2 + [\varrho_i \varrho_a (\varrho_i^2 + \varrho_a^2) - 2r_m^2 d_1^2] \Delta}{4\varrho_i^2 \varrho_a d_1^2 + 4\varrho_i^2 \varrho_a d_1 \Delta} \\ &\approx \frac{r_m^2}{\varrho_a \varrho_i} = \frac{r_m^2}{r_m^2 - \frac{d_1^2}{4}}, \end{aligned} \right.$$

wo $[\cdot] \cdot \Delta > 4\varrho_i^2 \varrho_a d_1 \Delta$, so sieht man, daß bei einer Vergrößerung von d_3 die Auflösung stärker abfällt als bei derselben Vergrößerung von d_2 . Es folgen aus dem Vorangehenden die Sätze:

1. Die Vergrößerung des dritten Schlitzes gegenüber dem ersten um Δ bedingt eine geringere Steigerung der Intensität und einen größeren Abfall des Auflösungsvermögens, als eine gleiche Vergrößerung des zweiten Schlitzes.

2. Die relativen Zunahmen der Intensitäten verhalten sich dabei angenähert wie 1:2, die relativen Abfälle des Auflösungsvermögens angenähert wie $r_m^2 : r_m^2 - \frac{d_1^2}{4}$.

Folglich ist eine Änderung des dritten Schlitzes gegenüber dem ersten an und für sich ungünstig.

1) Dort ist r_i durch $\varrho_i - \frac{\Delta}{2}$ zu ersetzen!

Für die besondere Schlitzanordnung im Kreisspektrographen für die $r_\eta = r_m$ wird (§ 1, Figg. 12, 13, 14) gelten genau dieselben Betrachtungen und Sätze wie für die gewöhnliche „zentrische“ Anordnung. Es ist nur überall an Stelle von r_η , r_m zu setzen, wodurch die Betrachtungen und die Ableitungen wesentlich vereinfacht werden, einen anderen Vorteil hat wohl diese Anordnung nicht.

III. Der Massenspektrograph

§ 1. Übersicht und Kritik

Der zu konstruierende Spektrograph sollte entsprechend den gestellten Aufgaben folgende Eigenschaften haben:

1. Soll die Intensität des Ionenstromes groß genug sein um sichere *galvanometrische* Messungen an den Spektrallinien zu ermöglichen und um die Intensitätsverhältnisse direkt ablesen zu können.

2. Soll die Auflösung so groß sein, daß die *gesamte* Isotopengewichtsskala abgetastet werden kann.

3. Soll diese Abtastung bei der Untersuchung eines Stoffes durch ununterbrochene Änderung einer Variablen möglich sein.

4. Soll der Spektrograph technisch handlich sein, die Untersuchungsobjekte schnell auswechselbar und die Schlitze verstellbar sein.

5. Sollen einige Nachteile der sonst gebrauchten Spektrographen in Wegfall kommen.

Bis jetzt sind zwei prinzipiell verschiedene Arten von Spektrographen verwendet worden: 1. solche, die mit gleichzeitiger magnetischer und elektrischer Ablenkung arbeiten (Parabel-, Fokussierungs- und Verschiebungsspektrographen) und 2. solche, die nur mit magnetischer Ablenkung arbeiten (Drehschlitz- und Kreisspektrographen).

Bei den ersten werden Teilchen verschiedener Geschwindigkeit und verschiedener Masse aber gleicher Richtung gesondert und photographisch aufgenommen. Bei den zweiten dagegen Teilchen verschiedener Masse und verschiedener Richtung aber gleicher Geschwindigkeit mit einem Faradaykäf aufgenommen.

Parabelspektrograph

Entwickelt von H. Wien¹⁾ und J. J. Thomson.²⁾ Prinzip: Ablenkung von Kanalstrahlen durch ein paralleles elektrisches und magnetisches Feld in zwei zueinander senkrechten Richtungen. Dabei kommen die verschiedenen Geschwindigkeiten aber derselben e/m auf einen Parabelast zu liegen.

Diese Methode eignet sich wegen der zu großen Unsicherheit — Dicke der Parabeln — Umladungen in der Entladungsröhre usw. für den vorliegenden Zweck nicht.

Fokussierungsspektrograph

Entwickelt von F. W. Aston³⁾ und J. L. Costa.⁴⁾ Prinzip: Ein gekreuztes magnetisches und elektrisches Feld fokussieren Kanal- oder Anodenstrahlen verschiedener Geschwindigkeit, aber gleicher Masse an einer Stelle der photographischen Platte. Diese Methode ist vorläufig die genaueste, in bezug auf die erreichte Auflösung aber hat sie folgende Nachteile:

1. Ist ein großer apparativer Aufwand nötig. (Komplizierte Apparatur, konstantes hohes Magnetfeld, hohe elektrische Spannung).

2. Ist sie vakuumtechnisch wohl noch nicht ganz einwandfrei (photographische Platten im Vakuum, viel Fettschliffe und Metall im Vakuum, eventuell Umladungen).

3. Teilchen verschiedener Richtung werden nicht fokussiert, darum Benutzung enger Blenden und starker Abfall der Intensität.

4. Einige Isotopen, die durch andere Methoden Kreisspektrographen und Radiometermessungen gefunden wurden, konnten bis jetzt nicht fixiert werden, z. B. Mg^{25} , Mg^{26} , Ca^{44} .

5. Die Intensität der Linien ist nicht exakt festzustellen, da die Schwärzungsgesetze für Ionen nicht bekannt sind und die Schwärzungszeiten sehr verschieden nach Masse und Geschwindigkeit ausfallen.

6. Die Atomgewichtsskala ist nur in mehreren Zügen abastbar unter Änderung des jeweiligen konstanten Magnet-

1) W. Wien, Wied. Ann. 65. S. 449. 1898.

2) J. J. Thomson, Phil. Mag. 21. S. 225. 1911.

3) F. W. Aston, Phil. Mag. 38. S. 707. 1919; Proc. Roy. Soc. London 115. p. 487. 1927.

4) J. L. Costa, Ann. Physique 4. p. 425. 1925.

feldes. Besonders die schwersten Elemente sind noch nicht abtastbar wegen der noch zu hohen konstanten Magnetfeldstärken, die dazu benötigt werden.

7. Mühsamere Herstellung und Konstanthaltung von positiven Strahlen durch Entladungen.

Verschiebungsspektrograph

Entwickelt von O. W. Richardson¹⁾ und E. K. Hulbert. Prinzip: Verschiebung des Maximums einer elektrischen Geschwindigkeitsverteilungskurve durch ein homogenes transversales Magnetfeld. Zwischen zwei mit Schlitz versehenen parallelen Platten liegt die beschleunigende Spannung. Im Schlitz der ersten Platte ist die Ionenquelle, eine stromgeheizte Metallfolie ausgespannt. Nach Durchlaufen des zweiten Schlitzes gelangen die ausgesieberten Ionen in einen Faradayzylinder mit Quadrantenelektrometeranschluß. Der zweite Schlitz ist mikrometrisch parallel zu seiner Längsrichtung verschiebbar. Tastet man sukzessive den Querschnitt des Ionenbündels mit dem Schlitz ab, so ergibt das Verhältnis Zylinderstrom zu Gesamtstrom als Funktion der Schlitzverschiebung die elektrische Geschwindigkeitsverteilungskurve eines homogenen Ionenstrahles. Schaltet man ein transversales Magnetfeld hinzu, so verschiebt sich das Maximum. Es gilt dann angenähert:

$$\frac{e}{m} = \frac{9}{2} \frac{V \cdot x^2}{\delta^2 \cdot z^2},$$

wo V die Spannung, die Magnetfeldstärke, z Plattenabstand und x Verschiebung des Maximums bedeuten. Das Atomgewicht ist als $A = f(x)$ bestimmbar.

Die Methode leidet an folgenden Mängeln:

1. Da der Plattenabstand in 4. Potenz eingeht, muß er sehr genau ausgemessen sein. Ist er wegen der Homogenität des elektrostatischen Feldes sehr klein gemacht, so wird er durch eventuelles Verziehen der Folie erheblich geändert. Durch Bezug auf ein Ionenstandard läßt sich die Ausmessung allerdings mitunter vermeiden.

2. Ist das Ionenbündel inhomogen, wie es die meisten Stoffe erzeugen, so überlagern sich die Geschwindigkeitsverteilungskurven der einzelnen Ionenarten und verwaschen wegen ihrer erheblichen Breite die Maxima.

1) O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. London (A) 89. p. 509. 1904; O. W. Richardson u. E. K. Hulbert, Phil. Mag. 20. S. 545. 1910.

3. Die schon so geringe Maximaverschiebung nimmt noch mit steigendem Atomgewicht ab, so daß sich der Superposition der Geschwindigkeitsverteilungen noch eine abweichende Massenverteilung überlagert. Die Trennungsgenauigkeit muß aber nach der Theorie der Auflösung II, § 4 mit dem Atomgewicht steigen, damit die Auflösung nicht abnimmt!

4. Die genaue Lage des elektrischen zu dem magnetischen Felde ist bei so kleinen Dimensionen sehr schwierig einzuhalten. Geringe Richtungsänderungen und Inhomogenitäten ergeben aber schon eine neue Fehlerquelle.

Drehschlitzspektrograph

Entwickelt von A. Wehnelt, W. Hüttemann¹⁾ und M. Rössiger.²⁾
Prinzip: Von einem Heizdraht in der Achse von zwei coaxialen Metallzylindern treten durch die zwischen Draht und Zylindern liegende Spannung positive Ionen aus. Ein konstantes transversales Magnetfeld eines coaxialen Solenoids treibt die Teilchen gleicher Geschwindigkeit auf Kreisbahnen entsprechend ihren e/m . Zwei gegeneinander verdrehbare Längsschlitze in den Zylindern sieben kleine Radien oder Massenintervalle heraus, ähnlich wie beim Kreisspektrographen (II, § 1). Nur r_m ist variabel und $V = \text{const}$. Die Verteilungskurven werden elektrometrisch durch Aufladung bzw. Entladung von Kondensatoren aufgenommen.

Die Nachteile dieser Methode sind seinerzeit teilweise von Rössiger angegeben.

1. Mechanische Ungenauigkeit in bezug auf Zentrierung durch Drehung der Schlitze.

2. Unvollkommene Zentrierbarkeit der Kreisskale, Verzerrung des Lichtzeigers im Glase.

3. Zu geringe Auflösung durch große Schlitzhöhe (Vertikalstreuung, große Schlitzbreite (Horizontalstreuung).

4. Sind die herauszusiebenden Bahnkreise nur durch zwei Schlitze bestimmt, denn nach dem Verlassen des Drahtes beschreibt ein Ion im magnetisch-elektrischen Überlagerungsfeld in der Nähe des Drahtes horizontal eine arctg-Funktion (vgl. § 2) und vertikal cycloidenförmige Bahnen³⁾ und nicht

1) W. Hüttemann, Ann. d. Phys. 52. S. 816. 1917.

2) M. Rössiger, Ztschr. f. Phys. 19. S. 181. 1923.

3) Hdbch. d. Phys. 14. 8. 53. 1927.

gleich ordentliche Schraubenbahnen, als daß man den Draht als ersten Schlitz betrachten dürfte.

5. Nach Angabe von Hüttemann sinkt das Auflösungsvermögen mit steigendem Atomgewicht, so daß schon mittlere Atomgewichte (Alkalien) nicht mehr getrennt werden konnten, während die Theorie der Auflösung (II, § 4) ein unbedingtes Wachsen des Auflösungsvermögens mit steigendem Atomgewicht fordert.

Kreisspektrograph

Entwickelt von J. Classen¹⁾, W. Wilson²⁾, A. J. Dempster³⁾, H. D. Smyth⁴⁾, R. B. Kennard⁵⁾, K. T. Bainbridge⁶⁾, C. Ramsauer.⁷⁾ Theorie und Bezeichnungen unter II.

Apparat von Classen

Bestimmt zur Messung der spezifischen Ladung von Elektronen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit $V = \text{const}$, $\Phi = \text{const}$, $r_\eta = \text{variabel}$. Auf der Rückseite des ersten Schlitzes ($d_1 = 0,5 \text{ mm}$) ist um ihn herum eine Ringphotoplatte gelegt, d_2 und d_3 fehlen. Ein von einer Gaugain-Helmholzischen Spulenordnung erzeugtes homogenes transversales Magnetfeld biegt die Korpuskeln auf Halbkreisbahnen, die auf der photographischen Platte enden und fixiert werden. Durch Drehung der Magnetfeldrichtung um die ursprüngliche Strahlrichtung lassen sich im Ringe die Durchstoßungspunkte der Bahnen 30 mal fixieren, und so r_∞ ausmessen.

Da die Schlitzes d_2 und d_3 fehlen ist keine ausgeprägte Richtungsfokussierung vorhanden, so daß die breiten Linien nebeneinander liegender Atomgewichte sich überlappen, durch die notgedrungene Zusammendrängung der gesamten Atomgewichtsskala auf einer kleinen Platte bedingt. Für inhomogene Ionenanalyse ist diese Methode deshalb ungeeignet.

-
- 1) J. Classen, Jahrb. d. Hamburg. Wiss. Anst. 25. 6. Beiheft, 1907; Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 10. S. 700. 1908; Phys. Ztschr. 9. S. 762. 1908.
 - 2) W. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A) 84. S. 141. 1911.
 - 3) A. J. Dempster, Phys. Rev. 11. S. 316. 1918.
 - 4) H. D. Smyth, Phys. Rev. 25. S. 425. 1925.
 - 5) R. B. Kennard, Phys. Rev. 31. S. 423. 1928.
 - 6) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. 34. S. 752. 1929.
 - 7) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 45. S. 961. 1914. 57. S. 1. 1928.

Apparat von Wilson

Bestimmt für Geschwindigkeitsmessungen an β -Strahlen. Nach Passieren von drei groben Schlitzblenden in Luft trifft das Bündel am Ende des Halbkreises auf ein Elektroskop, durch dessen Aufladung die Verteilungskurve aufgenommen wird. Für exakte Messungen an Ionen ist diese Anordnung erst durch Verbesserungen von Dempster und Ramsauer brauchbar geworden.

Apparat von Dempster

$d_1 = d_2$, $d_2 > d_1$ und dient nur zur Verhinderung zu großer Horizontalstreuung. $r = \text{const}$, $\Phi = \text{const}$, V variabel. Der Apparat besteht aus einer kurzen Messingröhre, in die als Seitenwände zwei einander parallele Halbkreisweicheisenplatten eingelötet sind, die als Verlängerung der Halbkreispolshuhe eines speziellen Magneten dienen. Die Fläche der Polshuhe bedeckt die Anordnung nur bis zur Verbindungslinie des ersten Schlitzes mit dem zweiten. Die Ionen werden von strom- oder durch Elektronenbombardement geheizten Platin- oder Wolframfolien erzeugt, die mit dem betreffenden Stoff bedeckt sind. Die Linien werden mit Elektrometer, durch Messung der Spannung oder der Aufladegeschwindigkeit, oder Kompensation mit Ionenströmen radioaktiver Substanzen gemessen.

Apparat von Kennard

Als Ionenquelle wird ein kleiner stromgeheizter Tiegel benutzt. Φ variabel, $V = \text{const}$. Vor dem eigentlichen Schlitz ist noch ein isolierter mit einem Galvanometer zwecks Messung der Gesamtintensität verbunden.

Apparat von Bainbridge

besteht aus einem zum Halbkreis gebogenen, innen verkupferten Glasrohr, an dessen Enden zwei unabhängig voneinander montierte Schlitz aus Platin schweben. Der zweite Schlitz fehlt vollkommen. $d_2 > d_1$.

Apparat von Smyth

unterscheidet sich von den obigen dadurch, daß das ganze elektrostatische Feld noch in eine Weicheisenröhre zum Schutz eingeschlossen ist und das dem eigentlichen Schlitz noch 2 mit Gegenspannung (Spannungssieb) vorgelagert sind. Der zweite Schlitz fehlt.

Zur weiteren Abschirmung ist das elektrostatische Feld von dem magnetischen durch eine Weicheisenplatte getrennt, in der sich der erste Schlitz befindet.

Die Mängel, die diesen und ähnlichen Apparaten anhaften, sind:

1. Der Gebrauch von Halbkreispolshuhen und Abschirmungsplatten ergibt eine unsymmetrische und verzerrte

magnetische Feldverteilung und kein homogenes Feld, wobei die Verzerrung am größten gerade bei d_1 und d_3 ist.

2. Die großen Dimensionen oder das Fehlen von d_2 bzw. Vergrößerung von d_3 gegenüber d_1 drückt das Auflösungsvermögen herunter, da das Bündel zu sehr streut.

3. Bei Apparaten ohne Eisenschutz überlagert sich dem elektrostatischen Feld ein magnetisches Streufeld, so daß die Ionen schon vor dem Durchtritt durch d_1 sowohl von einer Geraden als auch von einer Kreisbahn abweichen, da die Emissionsquelle ziemlich weit von d_1 entfernt ist. Folglich muß man erst „zielen“, um das Maximum des Emissionsbündels durch d_1 zu kriegen, wobei man der gleichmäßigen Belegung der Fläche des ersten Schlitzes durchaus nicht sicher ist. Aber auch hinter dem ersten Schlitz ist das Feld nicht homogen, sondern wächst vom Rande gegen die Mitte. Das alles verringert in undefinierbarer Weise die Auflösung.

4. Das Justieren der Schlitzte und ihre Veränderung bei gleichzeitiger Erhaltung der Zentrierung ist unmöglich, da die Schlitzte weder veränderlich sind, noch kann man jederzeit leicht die Apparatur auseinandernehmen. Auch die mechanische Bestimmung des mittleren Radius, was für Kontrollzwecke wertvoll ist, ist dadurch erschwert.

5. Vakuumtechnisch. Gebrauch von gasender Bernsteinisolation, Fett- bzw. Talkschliffe. Gebrauch von verschiedenen sich berührenden oder gelöteten ungünstigen Metallen wie Eisen und Messing. Hierdurch schlechteres Vakuum. Kontaktpotentialdifferenzen. Thermoströme.

6. Sind elektrometrische Messungen nicht so bequem und eindeutig und fehlerfrei bei den außerordentlich geringen Intensitäten, die zur Messung gelangen.

Apparat von Ramsauer

ist nicht direkt für Zwecke der Massenspektrographie entwickelt worden, sondern zu Wirkungsquerschnittmessungen an Elektronen und Ionen.

Ein prinzipieller Unterschied in der Anordnung und Meßmethode besteht nicht. Benutzt werden allgemein 3 Schlitzte $d_1 \leq d_2$.

Das eigentliche Meßkästchen ist aus Messing in einen ellipsoidalen evakuierbaren Kupferzylinder montiert. Der Kupferzylinder befindet sich zwischen großen Polschuhen zweier coaxialer kurzen Solenoide mit

Eisenherz zentriert. Als Ionenquelle diene mit Alkali amalgamierte Platinfolie (stromgeheizt). $V = \text{const}$, $\Phi = \text{variabel}$. Messung elektrometrisch.

Diese Anordnung vermeidet einige Fehler der oben angeführten Apparaturen. Es bleiben jedoch:

1. Inhomogenität des Magnetfeldes wegen des zu großen Interferrikums.

2. Schwierigkeit in der genauen Zentrierung der Schlitze in der Feldrichtung wegen der unpaßlichen Form des Außenzylinders.

3. Vakuumtechnisch. Gebrauch von Messing, viel Kittstellen, Fettschliffe, die nicht von dem Meßraum durch Kühlfallen getrennt sind.

Der Vergleich der verschiedenen Spektrographen läßt die Vorteile des Kreisspektrographen für den vorliegenden Zweck erkennen, die sie gegenüber anderen haben:

1. Sie stellen keine so hohen Anforderungen in bezug auf Material und Zeit.

2. Gestatten eine direkte Intensitätsmessung.

3. Lassen die positiven Ionen geringer Geschwindigkeit bequem erzeugen, so daß man mit geringeren magnetischen und elektrischen Feldern auskommt.

4. Werden Teilchen verschiedener Richtung fokussiert.

5. Prinzipiell lassen sich durch passende Änderung der Intensität, der Schlitze und des Radius Kreisspektrographen beliebiger Auflösung konstruieren.

§ 2. Der neue Spektrograph

Der zu konstruierende Spektrograph muß auf Grund der theoretischen Überlegungen unter Vermeidung bisheriger Mängel geschaffen werden:

1. Die Inhomogenität des Magnetfeldes muß innerhalb der Bündelbreite, innerhalb der minimalen Auflösung bleiben. Zu diesem Zweck muß das Interferrikum klein sein, d. h. der Meßkasten flach, kein Eisenschutz, Vollkreispolschuhe.

2. Das elektrische Feld muß möglichst räumlich gedrängt sein, um den Überlagerungseffekt des Magnetfeldes herunterzudrücken, d. h. die Elektrode muß möglichst nahe an den ersten Schlitz heran.

3. Es muß versucht werden, elektrometrische durch galvanometrische Messungen zu ersetzen, die dazu notwendige Steigerung der Intensität soll aber das Auflösungsvermögen nicht verringern.

4. $d_3 = d_1$, $d_2 > d_1$ zur Steigerung der Intensität. Schlitzes verstellbar.

5. Der Apparat muß leicht auseinandernehmbar sein, die Elektroden leicht auswechselbar, das Schlitzsystem leicht zugänglich.

6. Vakuumtechnisch. Es soll nur reinstes Elektrolytkupfer, und für Innenteile Vakuumkupfer zur Verwendung kommen, keine gasende Isolation, keine Fettschliffe. Metalllötstellen sind auf ein Minimum zu reduzieren, es soll nur Hartsilberlot verwendet werden. Ausheizung der Apparatur. Richtig verteilte Kühlfallen.

Punkt 2. und 3. verlangen noch eine zusätzliche theoretische Betrachtung und sollen daher an dieser Stelle behandelt werden.

Befindet sich die Schlitzanordnung und die Emissionsquelle in demselben transversalen homogenen Feld, so überlagert sich diesem das elektrostatische und die Ionen werden nach dem Verlassen der Glühanode, bevor sie den ersten Schlitz erreichen, keine geradlinigen Bahnen durchfliegen.

Schießt ein Teilchen ursprünglich senkrecht heraus und bedeutet \mathfrak{E} die elektrische Feldstärke, dessen Richtung x ist, y die Richtung der magnetischen Ablenkung und z Richtung der magnetischen Feldstärke, so lauten die Bewegungsgleichungen (vgl. II, § 1):

$$(1) \quad m \cdot \frac{dx^2}{dt^2} = -e \cdot \mathfrak{H} \cdot \frac{dy}{dt} + e \cdot \mathfrak{E},$$

$$(2) \quad m \cdot \frac{d^2 y}{dt^2} = e \cdot \mathfrak{H} \cdot \frac{dx}{dt},$$

(1) mit $\frac{dx}{dt}$ und (2) mit $\frac{dy}{dt}$ multipliziert und addiert, ergibt:

$$(3) \quad \frac{m}{2} \cdot \frac{d}{dt} \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 \right] = e \cdot \mathfrak{E} \cdot \frac{dx}{dt},$$

daraus integriert

$$(4) \quad \frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{m}{2} \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 = e \cdot \mathfrak{E} \cdot x + \text{const}$$

const = 0, da für $x = 0$, $v_x = v_y = 0$. Integriert man Gl. (2).

$$(4a) \quad m \frac{dy}{dt} = e \cdot \mathfrak{H} \cdot x,$$

setzen wir das in (4) ein, so bekommen wir

$$(5) \quad \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \frac{e^2 \mathfrak{H}^2 x^2}{m^2} = 2 \cdot \frac{e \cdot \mathfrak{E} \cdot x}{m}$$

und

$$(6) \quad \frac{dx}{dt} = \sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot \mathfrak{E} \cdot x}{m} - \frac{e^2 \cdot \mathfrak{H}^2 \cdot x^2}{m^2}},$$

unter Berücksichtigung von (4a), wonach $dt = \frac{m}{e \cdot \mathfrak{H} \cdot x} \cdot dy$.

$$(7) \quad \frac{dx}{dy} = \sqrt{\frac{2 \cdot m \cdot \mathfrak{E}}{e \cdot \mathfrak{H}^2} \frac{1}{x} - 1}.$$

Das Integral ist von der Form $dy = \frac{dx}{\sqrt{\frac{a-x}{a}}}$, wo $a = \frac{2m \cdot \mathfrak{E}}{e \cdot \mathfrak{H}^2}$.

Seine Auswertung ergibt die Bahnkurve zu

$$(8) \quad y = a \cdot \arctg \sqrt{\frac{x}{a-x}} - (\sqrt{a-x}).$$

Um die Abweichung y_s von der Geraden beim Passieren des Schlitzes, d. h. im Abstände b , von der Elektrode zu ermitteln, setzen wir $x = b$ und $\mathfrak{E} = \frac{V}{b}$, daraus

$$(9) \quad y_s = \frac{2mV}{e \cdot \mathfrak{H}^2 b} \cdot \arctg \frac{b}{\sqrt{\frac{2mV}{e \cdot \mathfrak{H}^2} - b^2}} - \left(\sqrt{\frac{2mV}{e \cdot \mathfrak{H}^2} - b^2}\right),$$

beachten wir weiter, daß $\frac{2mV}{e \cdot \mathfrak{H}^2} = r^2$, so ist

$$y_s = \frac{r^2}{b} \arctg \frac{b}{\sqrt{r^2 - b^2}} - (\sqrt{r^2 - b^2}),$$

ersetzen wir den arc wegen Kleinheit des Arguments durch den tg, so ist die Näherungsfunktion größer als die richtige, da $\arctg > \arctg$

$$(10) \quad y_{s1} = \frac{r^2}{r^2 - b^2} - \sqrt{r^2 - b^2} = \frac{b}{\sqrt{r^2 - b^2}}.$$

Läßt man $b \rightarrow 0$ abnehmen, so geht auch $y_{s1} \rightarrow 0$ und $y_1 \rightarrow 0$, da $y_{s1} > y_s$. Daraus folgt, daß b möglichst klein gemacht

werden muß. Für unsere Apparatur¹⁾ war z. B. $b = 0,1$ cm und für $r_{\min} = 1,35$ cm, $y_s = 0,00745$ cm und für $r_m = 1,5$ cm, $y_s = 0,0042$ cm, eine verschwindend geringe Abweichung, die für die Auflösung keine Rolle spielt, wenn man beachtet, daß das Feld schon geringe Inhomogenitäten aufweist, daß die Teilchen nicht alle senkrecht die Elektrode verlassen, und schließlich, daß die Emission ein statistischer Vorgang ist, dessen Richtungsmittelwerte über kleine Zeitintervalle gleich sind.

Um galvanometrische Messungen machen zu können, ist große integrale und differentiale Intensität Vorbedingung.

Die letzte läßt sich erreichen, wenn man die Schlitz groß genug macht. Hiermit ist aber ein notwendiger Rückgang des Auflösungsvermögens verknüpft (vgl. II, § 5.)

Das Problem hieß: *Wie bekommt man eine genügend hohe Auflösung zur Abtastung der gesamten Atomgewichtsskala bei breiten Schlitzen?*

Nach den Betrachtungen über die minimale (geometrische) Auflösung in § 4 II müßte zu diesem Zweck die Intensitätsverteilung auf ein schmaleres Intervall zusammengedrängt werden. Das wäre nur möglich durch Verkleinerung von d_1 und d_2 . Um dann noch die Intensität genügend groß zu halten, müßte man entweder den mittleren Radius verkleinern, weil er ja in die Intensitätsformel Gl. (70) mit der dritten Potenz in den Nenner eingeht oder aber h vergrößern, das mit der zweiten Potenz in den Zähler eingeht. Es zeigt sich, daß in der Praxis diese Lösungen mit einfachen technischen Mitteln nicht ausführbar sind. Das Beispiel der im experimentellen Teil verwandten Apparatur möge das illustrieren.

Eine für Galvanometermessungen genügende Intensität $I_1 = 0,000874 \cdot c$ erhielten wir bei folgenden Apparatekonstanten: $d_1 = d_3 = 0,1$ cm, $d_2 = 0,2$ cm. Vertikalstrenuhöhe $h' = 0,4$ cm, Schlitzhöhe $h = 0,6$ cm, $r_m = 1,4$ cm; für 2 Proz. Auflösung unter Benutzung der zu günstigen Formel (57a): $r_m = 0,11$ cm und $d_1 = 0,0024$ cm, einen technisch nicht zu verwirklichenden Fall.

Versucht man denselben Radius beizubehalten und nur d_1 zu verkleinern, dagegen h bzw. h' zu vergrößern, so wird

1) Vgl. experimentellen Teil.

$d_1 = 0,014$ cm, $h' = 1,48$ cm, $h = 2,44$ cm und damit die Breite der Meßschachtel bzw. des Interferrikums 2,64 cm. Das bedeutet eine mehr als um das Doppelte vergrößerte Vertikalstreuung, die Notwendigkeit eines sehr präzise gearbeiteten Schlitzes und erhebliches Anwachsen der Randstreuung des Magnetfeldes, deren Unterdrückung eine Vergrößerung des Polschuhradius erfordert und diese wiederum einen extra starken Magneten, der auf der vergrößerten Polschuhfläche konstante Felder bis über 10000 Γ zu liefern vermag.¹⁾ Die letzte Lösung würde also nur mit einer komplizierteren Apparatur auszuführen sein.

Auf der Suche nach den Regeln für die minimale Auflösung bei Verteilungskurven verschiedener Form stößt man auf eine, die besonders günstige Eigenschaften aufweist. Es ist eine, mit im oberen Teil beiderseitig annähernd gleichen *konkaven* Schenkeln (Fig. 22). Der Grenzabstand²⁾ ist für gleiche Intensitäten Null, d. h. das Auflösungsvermögen *unendlich* groß, weil alle Superpositionskurven die Maxima als Spitzen wiedergeben, wie z. B. in Fig. 22 Maxima ABC und $A'B'C'$ (Superpositionskurve: AB_1B_2C').

Für kleinere, dem großen folgende Maxima I_2 ist der Grenzabstand desto größer, je kleiner I_2 ist, bis für $I_2 = 0$ der Grenzabstand der geraden Verteilungsdreiecke erreicht wird. Der jeweilige Grenzabstand ist der, bei dem die Spitze des zweiten Maximums auf dem Schenkel des vorangehenden Maximums liegt, wie z. B. in Fig. 22 Maxima ABC und $A''B''C''$ (Superpositionskurve: AB_3B_4C'').

Wie bereits in § 4 II gezeigt wurde, genügen die noch gerade erkennbaren Knicke der Superpositionskurve zur sicheren Fixierung der Maxima bei Unterschreiten des Grenzabstandes. Solche Knicke sind um so besser erkennbar, je spitzer sie sind. Bei der obenerwähnten konkaven Kurve sind aber die Schenkel aller solchen Knicke ebenfalls *konkav* und *spitzen* sich gegen den Knick zu, wodurch die Erkennbarkeitsgrenze wesentlich

1) Bei Benutzung der Methode Φ -Variation braucht man diese Feldstärke bei einer verhältnismäßig geringen Beschleunigungsspannung $V = 40$ Volt, um die schwersten Atomgewichte auflösen zu können. Vgl. im experimentellen Teil.

2) Vgl. II. § 4.

gesteigert wird. Praktisch ist dann die Auflösung auf die *physikalische Auflösung* zurückgeführt, die nur von der Genauigkeit und Feinheit der registrierenden Instrumente abhängt

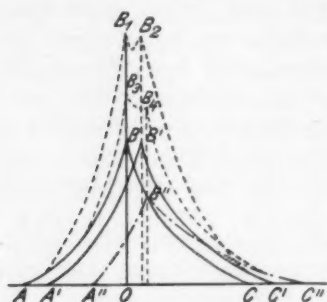


Fig. 22

Fig. 23 zeigt, 6 Teilfunktionen, die wir zum Unterschied gegen die anderen Anordnungen mit $\bar{\eta}$ bezeichnen werden.¹⁾ Vgl. II. § 2.

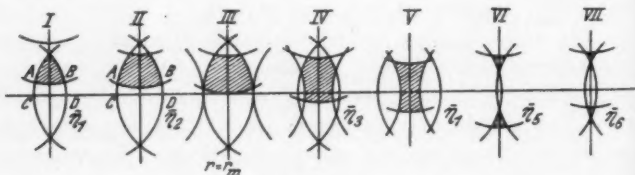


Fig. 23

Funktion $\bar{\eta}_1$, Zeichn. I.

$$(11) \quad \bar{\eta}_1 = \eta_1 - \frac{ACDB}{r} + \frac{4}{3} \frac{(r - q_i) \sqrt{r^2 - q_i^2}}{r} - \frac{(r - q_i)(r_i - r)}{r}$$

(oberhalb der X-Achse)

für $r = q_i$ ist $\bar{\eta}_1 = 0$, für $r = \infty$, ist $\bar{\eta}_1 = \infty$.

$$(11a) \quad \bar{\eta}_1' = \frac{4}{3} \frac{r^2 - q_i^2}{r^2 \sqrt{r^2 - q_i^2}} - \frac{q_i r_i}{r^2} - 1$$

im Punkt q_i ist $\bar{\eta}_1'$ negativ, d. h. die Kurve fällt ins unphysikalische Gebiet, um bald nach Gl. (11) wieder umzukehren. Da

1) Fall B und der entsprechende Grenzfall lassen sich ebenfalls mühelos analog abhandeln.

Wendepunkte in dem positiven, also physikalischen Gebiet nicht liegen, so muß die Kurve *konkav* steigen.

Funktion η_2 Zeichn. II.

$$(12) \quad \eta_2 = F_{30} - \frac{ACBD}{r} = \eta_{30} - \frac{(r_1 - r)(r - q_1)}{r}$$

(oberhalb der X-Achse)

$$(12a) \quad \left\{ \begin{aligned} \eta_2 &= \left(1 - \frac{\pi}{4}\right)r - \left[3\left(1 - \frac{\pi}{4}\right) - d_2\right] \\ &+ \frac{\left[3\left(1 - \frac{\pi}{4}\right)r_{a^2} - q_1 d_1\right]}{r} - \frac{\left(1 - \frac{\pi}{4}\right)r_{a^2}}{r^2} \end{aligned} \right.$$

$b > c$, für $r = 0$ ist $\eta_2 = \infty$, für $r = \infty$ ist $\eta_2 = \infty$. Übereinstimmend mit der Untersuchung der 1. und 2. Ableitung ergibt sich die Kurve als steigend und *konkav*.

Funktion η_4 , Zeichn. V.

Entspricht vollkommen η_6 (Fig. 5). Der Koeffizient c ist im Verhältnis zu b größer als in der Gl. (31b), weil seine Glieder vom dritten Grade sind. η_4 fällt also und ist ebenfalls *konkav*.

η_5 (Zeichn. VI) und η_6 (Zeichn. VII) fallen aus denselben Gründen wie η_7 und η_8 in Fig. 5, da die Dreiecke (schraffiert) kleiner werden und die Radien größer.

Funktion η_3 , Zeichn. IV.

Entspricht η_5 (Fig. 5). In diesem Bereich muß also das Maximum und der dazugehörige häufigste Radius in der Nähe von r_m liegen. In der Nähe des Maximums auf beiden Seiten liegen Wendepunkte, zwischen diesen und dem Maximum ist die Kurve *konvex*. Dieser Bereich ist aber außerordentlich klein und alle experimentellen Kurven zeigen dementsprechend ausgesprochene *Spitzen*. Vor und nach diesem „konvexen“ Intervall ist die Kurve *konkav*.

IV. Zusammenfassung

1. Es wird nachgewiesen, daß der häufigste Radius im allgemeinen nicht der mittlere ist und somit eine Korrektur für die Atomgewichtsformel gewonnen.

2. Es wird der Einfluß der Horizontal- und Vertikalstreuung auf die Auflösung festgestellt und untersucht. Eine neue Formel für die Auflösung wird abgeleitet.

3. Es werden Formeln für die Maximalintensität der Spektrallinien entwickelt und der Einfluß der Schlitzgröße auf die Intensität untersucht. Die Intensität erweist sich als direkt proportional den Schlitzgrößen und umgekehrt proportional dem Kubus des mittleren Radius.

4. Nach einer Kritik der Massenspektrographen wird ein neues Prinzip zur Konstruktion eines Kreisspektrographen angegeben¹⁾, das auf der Ausnutzung der Eigenschaften einer speziellen Verteilungskurve beruht. Es wird gezeigt, wie durch eine exzentrische Schlitzanordnung diese Kurve praktisch realisierbar ist. Die Auflösung erweist sich als fast unabhängig von den Apparatkonstanten und ist beliebig zu steigern, sofern man nur über genügend feine Registrierinstrumente verfügt.

1) Die praktische Ausführung einer nach den hier gewonnenen Gesichtspunkten konstruierten Apparatur ist in dem experimentellen Teil der Arbeit beschrieben.

(Eingegangen am 24. November 1930)

er
af
ls
r-

in
n-
er
ch
ch
ig
rn

en
en

V
8

1
9
3
1

XI